



**You have downloaded a document from
RE-BUŚ
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Nowe azopoliamidoimidy i azopoliestroimidy : badania wpływu budowy chemicznej na właściwości fizyczne, w tym fotoindukowaną dwójłomność optyczną

Author: Jolanta Konieczkowska

Citation style: Konieczkowska Jolanta. (2017). Nowe azopoliamidoimidy i azopoliestroimidy : badania wpływu budowy chemicznej na właściwości fizyczne, w tym fotoindukowaną dwójłomność optyczną. Praca doktorska. Katowice: Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii
Instytut Chemii
Zakład Chemii Polimerów

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Nowe azopoliamidoimidy i azopoliestroimidy: badania wpływu
budowy chemicznej na właściwości fizyczne, w tym
fotoindukowaną dwójłomność optyczną**

Jolanta Konieczkowska

Promotor: prof. dr hab inż. Ewa Schab-Balcerzak

Promotor pomocniczy: dr inż. Anna Kozanecka-Szmigiel

Pracę wykonano
w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze

Katowice 2017

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania
prof. dr hab. inż. Ewie Schab-Balcerzak,
za opiekę naukową, poświęcony czas, wiele cennych rad,
a w szczególności za zachęcenie mnie do rozpoczęcia studiów doktoranckich.

Dziękuję również
dr inż. Annie Kozaneckiej-Szmigiel,
za opiekę naukową, wiele owocnych dyskusji oraz
umożliwienie odbycia wyjazdów naukowych.

Podziękowania kieruję również do koleżanek,
mgr inż. Magdaleny Wójtowicz, dr inż. Marioli Siwy oraz dr inż. Eugenii Grabiec,
za wsparcie i słowa otuchy zarówno w pracy naukowej, jak i w życiu prywatnym.
Dr inż. Marioli Siwy *dziękuję również za wykonanie pomiarów FTIR i analizy elementarnej.*

Składam podziękowania pracownikom Centrum
Materialów Polimerowych i Węglowych PAN
w Zabrze, za przeprowadzenie pomiarów ¹H NMR,
*WAXS, SEC, a w szczególności **dr Henrykowi***
***Janeczki** za wykonanie pomiarów DSC oraz*
wielogodzinne owocne dyskusje.

Chciałam również podziękować
prof. WAT dr hab. inż. Wiktorowi Pieckowi oraz dr inż. Rafałowi Węglowskiemu
z Instytutu Fizyki Stosowanej Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie,
za przeprowadzenie badań aplikacyjnych azopolimidów w urządzeniach elektrooptycznych.

Dziękuję

prof. UŚ dr hab. Janowi Maleckiemu

z Instytutu Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach,

za przeprowadzenie badań obliczeniowych DFT.

*Bardzo dziękuję również **rodzicom**, siostrze **Annie***

*i wybrankowi serca **Mariuszowi**,*

za wsparcie i wiarę w realizację, postawionych przeze mnie celów.

Spis treści

Wykaz oznaczeń i skrótów	4
Wykaz otrzymanych polimerów	6
1. Cel i zakres pracy	8
2. Wprowadzenie	10
3. Część literaturowa	14
3.1. Fotochromizm	14
3.1.1. Rodzaje azochromoforów	14
3.1.2. Mechanizm izomeryzacji <i>trans-cis</i>	16
3.2. Sposoby przyłączenia grup azobenzenowych do polimeru	20
3.3. Poliiimidy	24
3.3.1. Otrzymywanie poliiimidów	25
3.4. Fotoindukowana anizotropia optyczna	29
3.4.1. Fotoindukowana reorientacja ugrupowania azobenzenowego	29
3.4.2. Metoda pomiaru fotoindukowanej dwójłomności	31
3.5. Orientacja ciekłych kryształów	35
3.5.1. Fotoporządkowanie ciekłych kryształów	35
3.6. Przegląd azopolimerów	38
3.6.1. Azopolimery funkcjonalizowane pochodnymi azobenzenu	38
3.6.2. Układy supramolekularne oparte na wiązańach wodorowych	41
3.6.3. Azopoliiimidy	46
3.6.4. Podsumowanie przeglądu literatury	52
4. Omówienie wyników	54
4.1. Synteza, charakterystyka strukturalna i wybrane właściwości fizykochemiczne badanych związków	54
4.1.1. Azochromofory i monomery	54
4.1.1.1. Azochromofory	55
4.1.1.2. Azodiaminy i 2,4-dihydroksyazobenzen	57
4.1.1.3. Dibezwodniki	59
4.1.2. Azopoliiimidy funkcjonalizowane	62
4.1.2.1. Azopoliamidoimidy funkcjonalizowane	62
4.1.2.2. Azopoliestroimidy funkcjonalizowane	67

4.1.3. Otrzymywanie i charakterystyka układów „gość-gospodarz”	71
4.1.3.1. Matryce poliimidowe	71
4.1.3.2. Układy „gość-gospodarz”	75
4.2. Badania obecności wiązań wodorowych	77
4.2.1. Wiązania wodorowe w azopoliamidoimidach funkcjonalizowanych	77
4.2.2. Międzyłańcuchowe wiązania wodorowe w matrycach poliamidoimidowych	80
4.2.3. Wiązania wodorowe w układach „gość-gospodarz”	83
4.3. Badania właściwości termicznych	94
4.3.1. Temperatury zeszklenia	94
4.3.1.1. Temperatury zeszklenia azopoliamidoimidów funkcjonalizowanych.....	95
4.3.1.2. Temperatury zeszklenia azopoliestroimidów funkcjonalizowanych.....	96
4.3.1.3. Temperatury zeszklenia matryc poliimidowych.....	97
4.3.1.4. Temperatury zeszklenia układów „gość-gospodarz”	98
4.3.2. Stabilność termiczna	101
4.3.2.1. Stabilność termiczna azopoliamidoimidów funkcjonalizowanych.....	102
4.3.2.2. Stabilność termiczna azopoliestroimidów funkcjonalizowanych.....	103
4.3.2.3. Stabilność termiczna matryc poliimidowych.....	105
4.3.2.4. Stabilność termiczna układów „gość-gospodarz”	106
4.4. Badania właściwości absorpcyjnych w zakresie UV-Vis.....	108
4.4.1. Właściwości absorpcyjne azopoliamidoimidów funkcjonalizowanych	108
4.4.2. Właściwości absorpcyjne azopoliestroimidów funkcjonalizowanych	110
4.4.3. Właściwości absorpcyjne układów „gość-gospodarz”	112
4.5. Fotoindukowana dwójłomność azopoliimidów	116
4.5.1. Fotoindukowana dwójłomność azopoliamidoimidów funkcjonalizowanych.....	116
4.5.2. Fotoindukowana dwójłomność azopoliestroimidów funkcjonalizowanych.....	119
4.5.3. Fotoindukowana dwójłomność układów „gość-gospodarz”	122
4.6. Badania aplikacyjne	128
4.6.1. Badania porządkowania ciekłych kryształów	129
4.6.2. Ciekłokrystaliczne struktury dyfrakcyjne	133
4.6.3. Ciekłokrystaliczna soczewka Fresnel’a	134
4.6.4. Wiry optyczne – „Vortex”	135
5. Podsumowanie i wnioski	136
6. Część eksperymentalna.....	148
6.1. Metody eksperymentalne	148

6.2. Materiały	150
6.3. Synteza azochromoforów	150
6.3.1. Synteza azodiamin	150
6.3.2. Synteza 2,4-dihydroksyazobenzenu.....	151
6.3.3. Synteza fenoli z grupą azobenzenową	152
6.3.4. Synteza eteryfikowanych azoalkoholi	153
6.3.5. Synteza 4-(4-fluorofenyloazo)pirydyny	153
6.4. Synteza dibezwodników	154
6.5. Synteza poliimidów	156
6.6. Przygotowanie układów “gość-gospodarz”	162
7. Literatura.....	163
8. Spis rysunków.....	171
9. Spis tabel.....	176
10. Dorobek naukowy.....	177

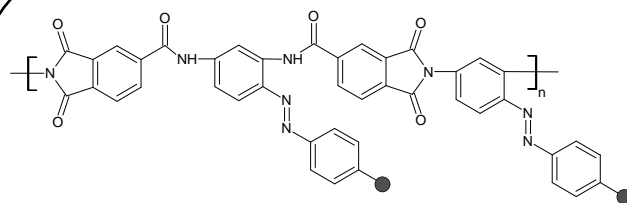
Wykaz oznaczeń i skrótów

- AFM** – mikroskopi sił atomowych
- Az** – pochodne azobenzenu
- AzPy** – pochodne azopirydyny
- DA** – diaminy będące pochodnymi azobenzenu
- DB** – dibenzodieny
- DFT** – teoria funkcjonalów gęstości
- DMA** – *N,N*-dimetyloacetamid
- DMF** – *N,N*-dimetyloformamid
- DMSO** – dimetylosulfotlenek
- DR1** – czerwień zawieszinowa 1 (z ang. disperse red 1)
- DR13** – czerwień zawieszinowa 13 (z ang. disperse red 13)
- DSC** – różnicowa kalorymetria skaningowa
- DTG** – różniczkowa krzywa termograwimetryczna
- FTIR** – spektroskopia w podczerwieni
- ¹H NMR** – spektroskopia protonowego rezonansu jądrowego
- I*** – natężenie [mW/cm^2]
- LC** – ciekły kryształ
- LPUV** – liniowo spolaryzowane światło ultrafioletowe
- M_n** – liczbowo średnia masa molowa
- M_w** – wagowo średnia masa molowa
- M_w/M_n** – rozrzut mas molowych
- Δn** – fotoindukowana dwójłomność
- $\Delta n_{\text{norm.}}$** – normalizowana fotoindukowana dwójłomność
- NMP** – *N*-metylopirolidon
- OLED** – organiczna dioda elektroluminescencyjne
- P*** – moc [mW]
- PAI** – poliamidoimidy
- PESI** – poliestroimidy
- PI** – poliimidy
- PMMA** – polimetakrylan metylu

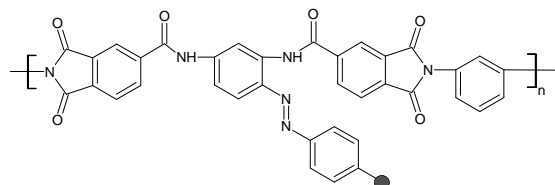
POA – fotoindukowana anizotropia optyczna
PVPh – poli(4-winylofenol)
P4VP – poli(4-winylopirydyna)
P4VP-PS – kopoli(4-winylopirydyna) z polistyrenem
SEC – chromatografia wykluczenia
SRG – siatka reliefowa
TGA – analiza termograwimetryczna
T_g – temperatura zeszklenia [$^{\circ}\text{C}$]
THF – tetrahydrofuran
T_{maks} – temperatura maksymalnej szybkości rozkładu
T_t – temperatura topnienia
T_{5%} – temperatura 5% ubytku masy
T_{10%} – temperatura 10% ubytku masy
WAXS – szerokokątowa dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego
 $\lambda_{\text{maks.}}$ – długość fali w maksimum pasma absorpcji promieniowania UV-vis
 ϵ – molowy współczynnik absorpcji [$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
 α – współczynnik absorpcji [cm^{-1}]

Wykaz otrzymanych polimerów

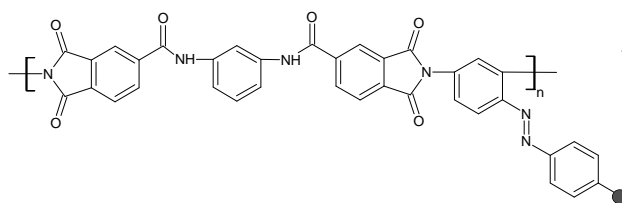
Poliamidoimidy (PAI)



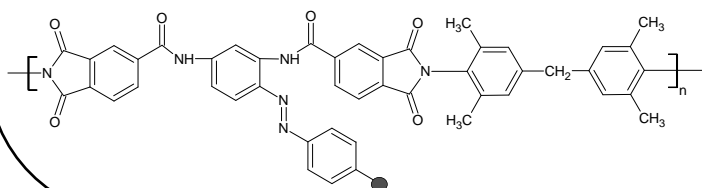
Polimer	●
PAI(CH₃)	CH ₃
PAI(OH)	OH
PAI(F)	F
PAI(H)	H



Polimer	●
PAI(CH₃)-1	CH ₃
PAI(OH)-1	OH

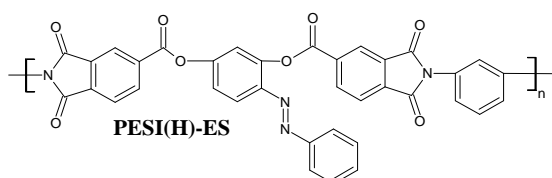


Polimer	●
PAI(CH₃)-2	CH ₃
PAI(OH)-2	OH

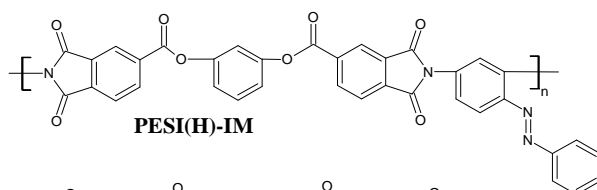


Polimer	●
PAI(CH₃)-3	CH ₃
PAI(OH)-3	OH

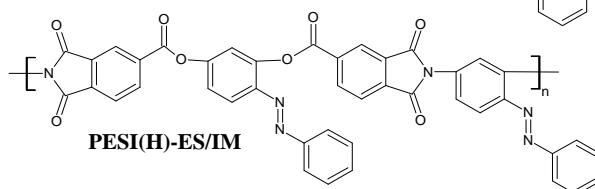
Poliestroimidy (PESI)



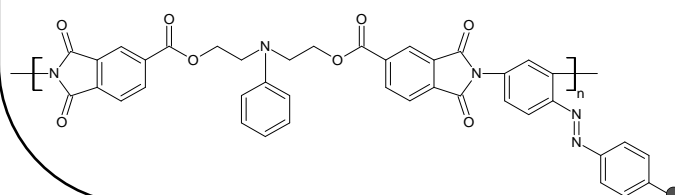
PESI(H)-ES



PESI(H)-IM



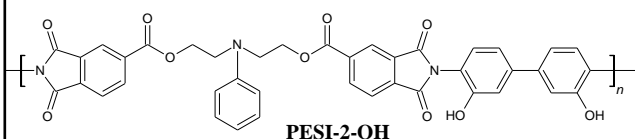
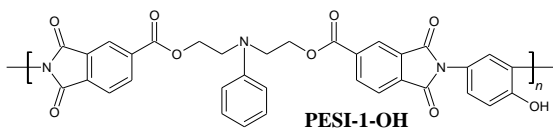
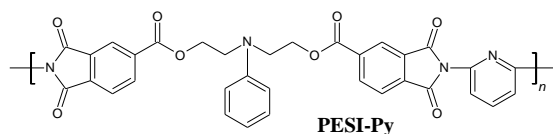
PESI(H)-ES/IM



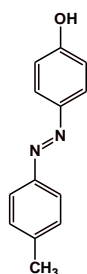
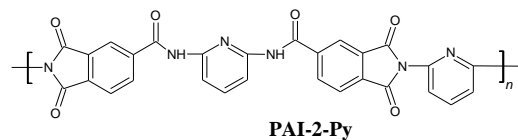
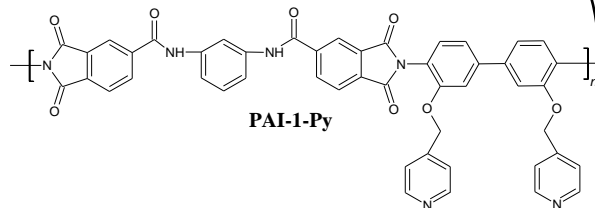
Polimer	●
PESI(CH₃)	CH ₃
PESI(OH)	OH
PESI(F)	F
PESI(H)	H

Poliimidy supramolekularne i domieszkowane

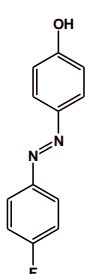
Matryce poliestroimidowe



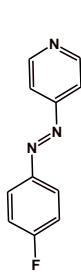
Matryce poliamidoimidowe



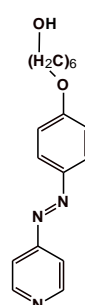
Az(CH₃)



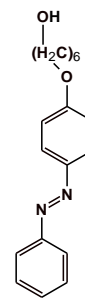
Az(F)



AzPy(F)



AzPy(OH)



Az(OH)

Polimer	Matryca polimerowa	Chromofor	Stosunek molowy matryca : chromofor	Zawartość chromoforu (% wag)
PESI-I-a	PESI-Py	Az(CH ₃)	1 : 1	26
PESI-I-b			1 : 0,75	21
PESI-I-c			1 : 0,5	15
PESI-II-a	PESI-Py	Az(F)	1 : 1	19
PESI-II-b			1 : 0,75	15
PESI-II-c			1 : 0,5	11
PESI-III-a	PESI-Py	AzPy(OH)	1 : 1	33
PESI-III-b			1 : 0,75	27
PESI-III-c			1 : 0,5	20
PESI-IV-a	PESI-1-OH	AzPy(F)	1 : 1	24
PESI-IV-b			1 : 0,75	19
PESI-IV-c			1 : 0,5	13
PESI-V-a	PESI-2-OH	AzPy(F)	1 : 1,5	29
PESI-V-b			1 : 1	22
PESI-V-c			1 : 0,5	12
PAI-I-a	PAI-1-Py	Az(CH ₃)	1 : 2	34
PAI-I-b			1 : 1,5	28
PAI-I-c			1 : 1	21
PAI-II-a	PAI-2-Py	Az(CH ₃)	1 : 2	45
PAI-II-b			1 : 1,5	38
PAI-II-c			1 : 1	29
PAI-III-a	PAI-2-Py	Az(OH)	1 : 2	53
PAI-III-b			1 : 1,5	46
PAI-III-c			1 : 1	36

1. Cel i zakres pracy

Celem niniejszej pracy jest otrzymanie nowych, przetwarzalnych materiałów dla fotoniki i optoelektroniki. Obiektem badań są nowe poliimidy fotochromowe zawierające w swojej strukturze wiązania amidowe lub estrowe oraz pochodne azobenzenu lub azopirydyny. Zaprojektowane do syntezy polimery posiadają azochromofory jako grupy boczne, połączone kowalencyjnie z łańcuchem głównym polimeru lub tworzą układy typu „gość-gospodarz”, gdzie barwnik jest rozproszony molekularnie w matrycy polimerowej, bez wytworzenia wiązań kowalencyjnych. Wśród otrzymanych azopolimerów typu „gość-gospodarz” można wyróżnić takie, w których chromofor jest, lub nie jest połączony z makrocząsteczką poprzez wiązania wodorowe. Zastosowane w pracy określenie - polimery supramolekularne odnosi się do układów, w których azochromofor tworzy z łańcuchem makrocząsteczki kompleks supramolekularny, w wyniku oddziaływań wodorowych. Natomiast określenie azopolimery domieszkowane, używane jest w stosunku do polimerów nieposiadających wiązań wodorowych pomiędzy chromoforem a makrołańcuchami polimerowymi. Biorąc pod uwagę fakt, że na powstawanie anizotropii optycznej zasadniczy wpływ ma budowa chemiczna azopolimerów, analizowano wpływ takich elementów strukturalnych jak: mikrostruktura łańcucha głównego, z uwzględnieniem możliwości tworzenia międzyłańcuchowych wiązań wodorowych, rodzaj i zawartość chromoforu oraz sposób jego przyłączenia do polimeru (wiązania kowalencyjne lub inne oddziaływania) na fotoindukowaną dwójłomność optyczną. Określenie zależności między wymienionymi czynnikami, a maksymalną wartością i stabilnością fotoindukowanej dwójłomności optycznej, może pozwolić na optymalizację właściwości syntezowanych azopolimerów do planowanego ich zastosowania. Dlatego cel pracy obejmuje zarówno, syntezę, jak i przeprowadzenie badań wybranych właściwości fizykochemicznych oraz indukowanych światłem spolaryzowanym otrzymanych polimerów, jak również określenie ich potencjału aplikacyjnego, w urządzeniach elektrooptycznych tj. ciekłokrystalicznych siatkach dyfrakcyjnych i soczewkach Fresnel’a oraz strukturach generujących wiry optyczne „Vortex”.

Zakres pracy obejmował:

- zaprojektowanie i syntezę: (i) związków małocząsteczkowych tj. chromofory będące pochodnymi azobenzenu lub azopirydyny oraz monomerów, czyli diamin i dibezwodników; ii) poliamidoimidów i poliestroimidów zawierających kowalencyjnie

przyłączone pochodne azobenzenu, otrzymane w wyniku funkcjonalizacji *pre*-polimeryzacyjnej,

- zaprojektowanie i otrzymanie poliamidoimidów i poliestroimidów, określanych w niniejszej pracy matrycami polimerowymi, zawierających grupy zdolne do tworzenia wiązań wodorowych tj. pierścień pirydyny lub grupa hydroksylowa, które posłużyły do otrzymania układów typu „gość-gospodarz”,
- potwierdzenie budowy chemicznej otrzymanych związków przy zastosowaniu metod takich jak spektroskopia ^1H NMR i FTIR oraz analiza elementarna,
- przygotowanie azopolimerów typu „gość-gospodarz” tj. układów supramolekularnych opartych na wiązaniach wodorowych oraz polimerów domieszkowanych,
- przeprowadzenie badań potwierdzających obecność wiązań wodorowych (i) międzyłańcuchowych w polimerach funkcjonalizowanych i (ii) pomiędzy makrocząsteczkami a chromoforami w układach typu „gość-gospodarz”, za pomocą technik ^1H NMR, FTIR oraz dla wybranych polimerów metodą DFT.
- badania właściwości absorpcyjnych w zakresie UV-vis w roztworze oraz termicznych metodą DSC, syntezowanych związków małych cząsteczkowych,
- badania wybranych właściwości fizykochemicznych otrzymanych azopolimerów tj. struktury nadcząsteczkowej (X-ray), rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych, oszacowanie względnych średnich mas molowych (SEC), właściwości warstwotwórczych, absorpcyjnych w zakresie UV-vis zarówno w roztworze, jak i w ciele stałym, termicznych obejmujących wyznaczenie temperatur zeszklenia (DSC) oraz stabilność termiczną (TGA),
- badania możliwości zastosowania metody teoretycznej wykorzystującej wzór Fox’a, w celu określania wartości T_g w układach zawierających niekowalencyjnie przyłączony azobarwnik,
- badania fotoindukowanej anizotropii optycznej dla poliimidów funkcjonalizowanych i wybranych polimerów „gość-gospodarz” (dających najlepszej jakości warstwy) poprzez pomiary fotoindukowanej dwójłomności, w ramach współpracy z Wydziałem Fizyki Politechniki Warszawskiej,
- podjęcie próby zastosowania wybranych polimerów wykazujących wysoką i stabilną wartość fotoindukowanej dwójłomności oraz dobre właściwości fizykochemiczne w urządzeniach elektrooptycznych, w ramach współpracy z Instytutem Fizyki WAT.

2. Wprowadzenie

Dynamiczny rozwój optoelektroniki i fotoniki obserwowany w ostatnich latach stał się siłą napędową do poszukiwania nowych przetwarzalnych, fotoaktywnych materiałów organicznych, czyli takich, w których światło może wywoływać zmiany parametrów fizykochemicznych. Zaletą materiałów organicznych jest możliwość stosunkowo łatwej modyfikacji budowy chemicznej, a zarazem ich właściwości pod kątem konkretnych zastosowań oraz łatwość integracji w urządzeniach, wynikającej ze zdolności do tworzenia cienkich warstw na różnego rodzaju podłożach przy zastosowaniu różnorodnych technik. Wśród materiałów fotoaktywnych dominującą pozycję zajmują polimery fotochromowe, czyli związki posiadające bistabilne optycznie molekuly – chromofory. Polimery fotochromowe mogą znaleźć różnorodne zastosowanie np. w holograficznej pamięci optycznej, w układach dynamicznego przetwarzania informacji, do wytwarzania dyfrakcyjnych elementów optycznych, jako sprzęgacze światła w światłowodach planarnych, czy też jako warstwy porządkujące ciekłe kryształy w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych. We wszystkich zastosowaniach wykorzystuje się zmiany współczynnika załamania światła i zmiany absorpcji następujące w polimerze, co indukuje dichroizm i dwójłomność optyczną. Szczególne zainteresowanie budzą związki zawierające wiązanie azowe $N=N$ między pierścieniami aromatycznymi, w których mechanizmem fotochromowym jest fotoindukowana izomeryzacja typu *trans-cis-trans*. Polimery zawierające tego typu wiązania, w literaturze przedmiotu, określane są mianem azopolimerów. Wśród azopolimerów uwaga badaczy skupia się głównie na związkach wielkocząsteczkowych zawierających pochodne azobenzenu. Zdecydowanie w mniejszym zakresie badane są polimery oparte na pochodnych azopirydyny, dlatego także takie układy wybrane zostały jako obiekt badań w prezentowanej pracy doktorskiej. Chromofory mogą być połączone z makrocząsteczkami wiązaniami kowalencyjnymi tzw. azopolimery funkcjonalizowane lub oddziaływaniami niekonwalecyjnymi np. wiązaniami wodorowymi, tzw. azopolimery supramolekularne, którym w ostatnich latach poświęca się coraz więcej uwagi. Przedmiotem badań w niniejszej pracy są azopoliimidz aromatyczne, czyli polimery zawierające w swojej strukturze pierścienie imidowe oraz pochodne azobenzenu lub azopirydyny połączone z makrocząsteczkami wiązanymi kowalencyjnymi lub innymi oddziaływaniami, głównie wiązaniami wodorowymi. Wybór tej grupy polimerów, czyli poliimidów, był podyktowany ich dobrymi właściwościami fizykochemicznymi tj. wysoka zarówno temperatura zeszklenia jak i stabilność termiczna, zapewniające

stabilność fotoindukowanych zjawisk, mała podatność na uszkodzenia światłem lasera oraz dobra odporność chemiczna i mechaniczna. Polimery te, były szeroko badane przez ostatnie lata pod kątem możliwości wykorzystania ich, jako materiałów do holograficznego zapisu informacji optycznej. Wyniki opisane w licznych pracach naukowych dowodzą, że poliimidy zawierające kowalencyjnie przyłączone pochodne azobenzenu, łatwo tworzą stabilne holograficzne siatki dyfrakcyjne oraz siatki powierzchniowe (z ang. *Surface Relief Gratings*) – SRGs. Natomiast niewiele jest doniesień literaturowych, dotyczących badań wpływu budowy chemicznej azopoliimidów zarówno funkcjonalizowanych, jak i z chromoforami niepołączonymi wiązaniami kowalencyjnymi z makrocząsteczkami, na fotoindukowaną dwójłomność. Na zachodzące w materiale fotoindukowane zmiany współczynników załamania światła i absorpcji, czyli powstawanie anizotropii optycznej, ma wpływ wiele czynników wynikających głównie z budowy chemicznej azopolimerów, determinującej jego właściwości fizykochemiczne oraz z warunków eksperymentalnych. Z tego powodu istotne są badania mające na celu określenie wpływu struktury azopolimeru, czyli mikrostruktury łańcucha głównego z uwzględnieniem możliwości tworzenia międzyłańcuchowych wiązań wodorowych, rodzaju i zawartości chromoforu oraz sposobu jego przyłączenia (wiązania kowalencyjne lub inne oddziaływania) na zjawiska fotoindukowane np. dwójłomność optyczną. Tego typu badania podjęto w ramach realizacji niniejszej pracy doktorskiej. Określenie zależności między wymienionymi czynnikami, a efektami fotoindukowanymi może pozwolić na optymalizację właściwości syntezowanych azopolimerów do planowanego ich zastosowania. Badania prowadzono w „sprzężeniu zwrotnym”, tzn. wyniki badań określonych właściwości, w tym fotoindukowanej dwójłomności optycznej, stanowiły inspirację do dalszej modyfikacji chemicznej otrzymanych związków.

Niniejsza rozprawa doktorska powstała w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrzu oraz dzięki współpracy z takimi jednostkami naukowymi jak Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej oraz Instytut Fizyki Stosowanej Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Projektowanie struktury i otrzymanie większości azopoliimidów funkcjonalizowanych i układów typu „gość-gospodarz”, a także badania zjawiska fotoindukowanej dwójłomności stanowiły zadania badawcze dwuletniego (2013-2015) projektu POMOST/2013-7/6, pt. „*Novel polymers for applications in photonics*” Fundacji na rzecz Nauki Polskiej, współfinansowanego przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego, którego autorka była wykonawcą (kierownik projektu: dr inż. A. Kozanecka-Szmigiel, partner krajowy: prof. UŚ dr hab. E. Schab-Balcerzak) oraz w ramach dwuletniego stypendium (2013-2015) na rzecz

innowacyjnego Śląska – “DoktoRis”, którego autorka była laureatem. Część pomiarów fotoindukowanej dwójłomności została wykonana przez autorkę pracy, podczas pobytów naukowych na Wydziale Fizyki Politechniki Warszawskiej. Wstępne badania aplikacyjne wybranych polimerów zostały przeprowadzone przez prof. WAT dr hab. inż. Wiktora Piecka i dr inż. Rafała Węglowskiego z Instytutu Fizyki Stosowanej Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Badania przedstawione w niniejszej pracy, zostały zebrane w pięciu pracach naukowych o zasięgu międzynarodowym znajdujących się na tzw. Liście Filadelfijskiej^[1-5] oraz były zaprezentowane przez autorkę w postaci czterech komunikatów ustnych i czterech prezentacji plakatowych, na sześciu konferencjach krajowych i międzynarodowych.

Praca przedstawia wyniki badań dotyczących syntezy i wybranych właściwości fizykochemicznych azopoliimidów z uwzględnieniem odpowiednich związków małowcząsteczkowych. Innowacyjny charakter niniejszej pracy jest związany przede wszystkim z zaproponowanymi rozwiązaniami materiałowymi, które pozwoliły na otrzymanie nowych polimerów o wyższej i bardziej stabilnej wartości fotoindukowanej dwójłomności, w porównaniu do poliimidów opisanych w literaturze. Materiały wykazujące wysoką i stabilną fotoindukowaną dwójłomność uważane są za atrakcyjne pod względem potencjalnych zastosowań np., jako warstwy porządkujące ciekłe kryształy. Przeprowadzone badania umożliwiły określenie zależności pomiędzy wybranymi elementami strukturalnymi, a właściwościami fizykochemicznymi oraz fotoindukowaną dwójłomnością. Mają one aspekt poznawczy, czyli przyczyniają się do znacznego rozszerzenia wiedzy dotyczącej azopoliimidów, ale również jak wykazały wstępne badania, mogą mieć znaczenie aplikacyjne.

Prezentowana rozprawa doktorska składa się z czterech głównych części:

- Pierwsza część „Część literaturowa” zawiera opis zjawiska fotochromizmu, rodzajów azopolimerów oraz syntezę i właściwości poliimidów. Przedstawiono opis zjawisk indukowanych wiązką światła spolaryzowanego, w szczególności dotyczących fotoindukowanej dwójłomności, jak również zagadnienia związane z porządkowaniem ciekłych kryształów przez warstwy polimerów. W ostatnim rozdziale przedstawiono aktualny przegląd literatury dotyczący azopolimerów, w których badano fotoindukowaną dwójłomność. Skupiono się na trzech grupach polimerów, czyli polimerach w których odnotowano najwyższe wartości dwójłomności, polimerach supramolekularnych opartych na wiązaniach wodorowych oraz azopoliimidach.

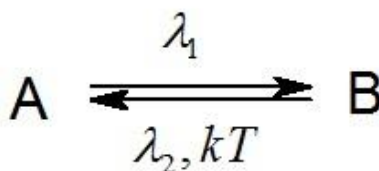
- W części „Omówienie wyników badań” opisano syntezę monomerów wykorzystanych do otrzymania azopoliimidów funkcjonalizowanych lub układów bez wiązań kowalencyjnych między makrocząsteczkami a chromoforami. Przedstawiono wyniki badań wybranych właściwości fizykochemicznych syntezowanych związków, istotnych z punktu ich potencjalnego zastosowania oraz właściwości indukowanych światłem spolaryzowanym. Ostatni rozdział dotyczy wstępnych badań aplikacyjnych wybranych azopoliimidów, które przeprowadzono przez grupę fizyków z Wojskowej Akademii Technicznej.
- W „Podsumowaniu i wnioskach” przedstawiono wpływ wybranych elementów budowy poliestroimidów, poliamidoimidów oraz układów typu „gość-gospodarz” zawierających pochodne azobenzenu lub azopirydyny, na właściwości fizykochemiczne oraz fotoindukowaną dwójłomność optyczną. Wyszczególnono również elementy nowości w pracy doktorskiej.
- „Część eksperymentalna” obejmuje: wykaz wykorzystanych materiałów chemicznych, przepisy preparatywne otrzymanych związków oraz opis zastosowanych technik eksperymentalnych.

Przedstawione badania są porównawczym opisem trzech grup azopoliimidów różniących się zarówno budową łańcucha głównego polimeru, jak również sposobem przyłączenia grup azobenzenowych, pozwalających na określenie wpływu budowy chemicznej polimerów na właściwości fizykochemiczne, oraz na wartość i stabilność fotoindukowanej dwójłomności. Przedstawiono również potencjał aplikacyjny wybranych azopoliimidów. Praca udowadnia, że odpowiednia modyfikacja struktury poliimidów umożliwia kontrolę właściwości indukowanych światłem spolaryzowanym.

3. Część literaturowa

3.1. Fotochromizm

Fotochromizm, jest fotoindukowaną odwracalną przemianą struktury związku chemicznego, związaną ze zmianą stanu energetycznego cząsteczki na skutek wzbudzenia poprzez absorpcję fal elektromagnetycznych. Konsekwencją wzbudzenia jest zmiana zarówno właściwości spektralnych jak i fizykochemicznych. Pod wpływem naświetlania związku A promieniowaniem o długości fali λ_1 , powstaje inny strukturalnie związek B. Powrót związku B do A może nastąpić spontanicznie, na skutek relaksacji termicznej (kT) lub w wyniku naświetlania promieniowaniem o długości fali λ_2 , leżącej w pobliżu maksimum absorpcji związku B ^[6,9]. Proces izomeryzacji został schematycznie przedstawiony na rys. 1.



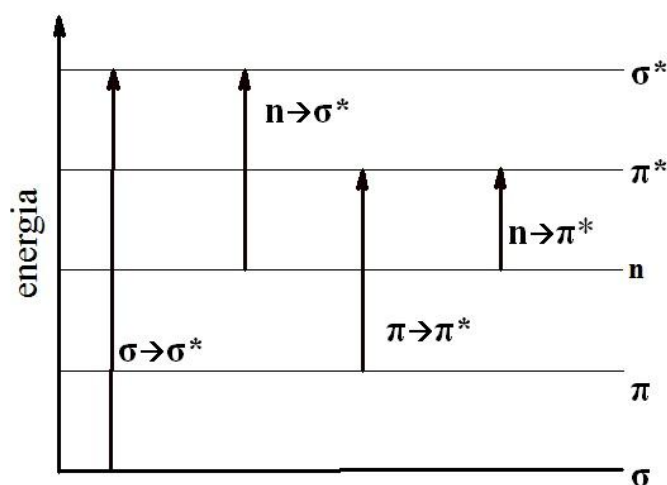
Rys. 1. Schemat przejścia fotochromowego

Otrzymane w ten sposób dwa spektroskopowo różne związki fotochromowe różni zarówno widmo absorpcyjne, jak również szereg właściwości tj. podatność dielektryczna, współczynnik załamania światła, moment dipolowy, polaryzowalność, czy potencjał oksydacyjno-redukcyjny ^[6]. Fotoizomeryzacja uważana jest za jedną z „najczystszych” fotoreakcji, ze względu na brak tworzenia produktów ubocznych, nawet przy niezliczonej liczbie cykli ^[7]. Fotochromizm w związkach chemicznych może zachodzić poprzez różne mechanizmy: izomeryzację *trans-cis*, reakcje redoks, absorpcję tryplet-tryplet, tautomeryzację walencyjną: otwarcie lub zamknięcie pierścienia cyklicznego ^[6,8,9].

3.1.1. Rodzaje azochromoforów

Chromofory, to związki chemiczne zawierające w swojej budowie tzw. grupy chromoforowe, czyli grupy atomów charakteryzujące się obecnością wiązań podwójnych, posiadające pasma absorpcyjne w zakresie lub w pobliżu zakresu długości fal światła

widzialnego. W zależności od budowy cząsteczki, podczas absorpcji światła możliwe są przejścia elektronowe z różnych poziomów energetycznych (rys. 2) [6,10].



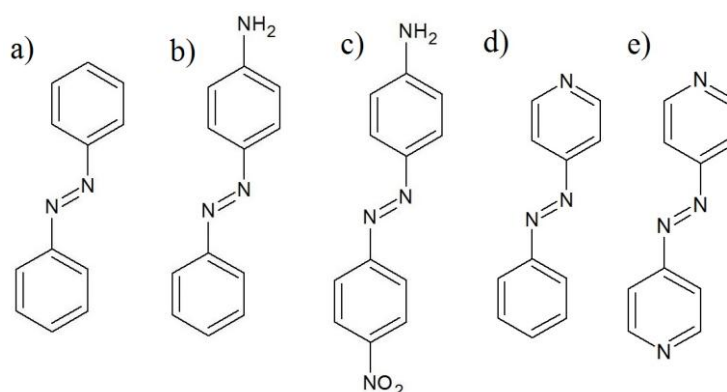
Rys. 2. Schemat poziomów energetycznych i możliwych przejść elektronowych

Jak dowodzą dane literaturowe, największe znaczenie z punktu widzenia zastosowań w fotonice mają pochodne azobenzenu [7,11-15], charakteryzujące się obecnością wiązania azowego ($-N=N-$) między dwoma pierścieniami fenyłowymi [7,12]. Nie bez znaczenia pozostają chromofory będące pochodnymi azopirydyny [16-18]. Związki te, podobnie jak azobenzen zawierają wiązania $-N=N-$, przy czym charakteryzują się obecnością atomu lub atomów azotu w pierścieniach fenyłowych. Ze względu na szerokie spektrum zastosowań pochodnych azobenzenu i azopirydyny, polimery badane w niniejszej pracy stanowią układy zawierające tego typu związki. Zgodnie z podziałem zaproponowanym przez Rau [19] można wyróżnić trzy rodzaje związków azobenzenowych, odmiennych pod względem stanów przejść elektronowych typu $n-\pi^*$ i $\pi-\pi^*$:

- Związki typu azobenzenu – nieposiadające podstawników polarnych. Charakteryzuje je niska intensywność absorpcji w zakresie widzialnym (przejście $n-\pi^*$) i wysoka intensywność absorpcji w zakresie UV (przejście $\pi-\pi^*$).
- Związki typu aminoazobenzenu – posiadające podstawniki elektronodonorowe w pozycjach *orto*- i *para*-. Charakteryzują się bliskim położeniem maksimów absorpcji przejść $n-\pi^*$ i $\pi-\pi^*$.
- Związki typu „pseudo-stilbenu” – wykazują podobieństwo izomeryzacji do stilbenu. W ich strukturze występują podstawniki zarówno elektronoakceptorowe jak

i elektronodonorowe, dlatego posiadają duży moment dipolowy. Związki te wykazują nieliniowe właściwości wynikające z asymetrycznego rozmieszczenia elektronów. Charakteryzują się występowaniem jednego intensywnego i symetrycznego pasma absorpcji, co spowodowane jest nakładaniem się wysokoenergetycznego przejścia $\pi-\pi^*$ z przejściem $n-\pi^*$ o niższej energii.

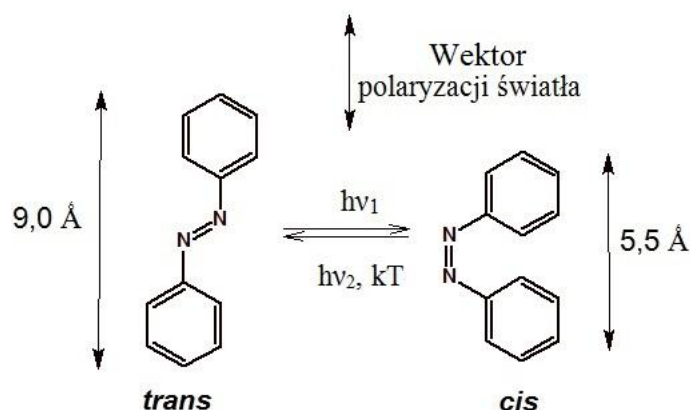
Przykładowe struktury pochodnych azobenzenu zgodnych z podziałem zaproponowanym przez Rau oraz budowa chemiczna wybranych pochodnych azopirydyny, zostały przedstawione na rys. 3.



Rys. 3. Przykłady struktur chromoforów z wiązaniem azowym $-N=N-$: (a) azobenzenu, (b) aminoazobenzenu, (c) „pseudo-stilbenu” oraz (d) 4-(fenyloazo)pirydyny i (e) 4,4'-azopirydyny

3.1.2. Mechanizm izomeryzacji *trans-cis*

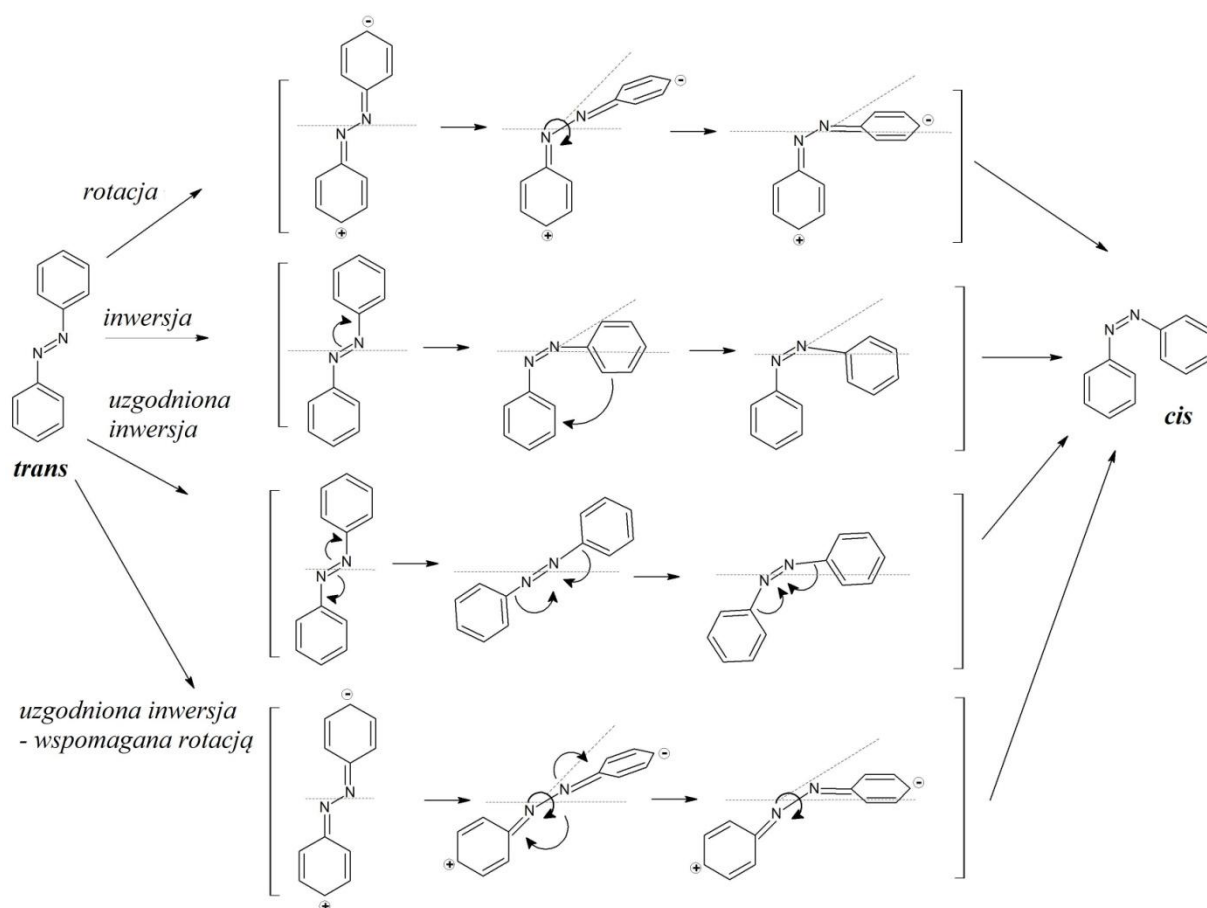
Chromofory zawierające w swojej strukturze grupę azową, ulegają odwracalnej fotoindukowanej izomeryzacji typu *trans-cis*. W wyniku naświetlania stabilnej energetycznej formy *trans* (E) azobarwnika, następuje jej przejście w mniej stabilną formę *cis* (Z) ^[12].



Rys. 4. Mechanizm izomeryzacji *trans-cis* grupy azobenzenowej

Podczas przejścia fotochromowego następują zmiany strukturalne i geometryczne cząsteczki. Odległość między atomami węgla w pozycjach 4 i 4' zmniejsza się z 9,0 do 5,5 Å w azobenzenie (rys. 4). Przejściu temu towarzyszy zmiana momentu dipolowego. Forma *trans* nie posiada trwałego momentu dipolowego, natomiast izomer *cis* zyskuje moment dipolowy równy 3,0 D ^[9]. W przypadku azopirydyny, moment dipolowy jest uzależniony od liczby i pozycji atomów azotu w pierścieniu pirydyny. I tak, izomery *trans* 4,4'-azopirydyny i 4-fenylazopirydyny wykazują momenty dipolowe równe 2,0 i 2,7 D, natomiast izomery *cis* nie posiadają trwałego momentu dipolowego ^[20]. Ponadto, izomer *trans* azozwiązków wykazuje właściwości anizotropowe, a forma *cis* izotropowe. Powrót formy *cis* do *trans* może zajść pod wpływem temperatury i/lub promieniowania elektromagnetycznego ^[7,21,22]. Stosunek zawartości izomerów *cis* i *trans* w próbce zależy od szybkości reakcji izomeryzacji, rodzaju podstawników w pierścieniach fenyłowych, intensywności światła wzbudzającego przemianę, kwantowej wydajności fotochemicznej izomeryzacji *trans-cis* i *cis-trans*, jak również od współczynników ekstynkcji izomerów ^[7,10,12,22].

Fotoindukowana izomeryzacja *trans-cis* azobenzenu może zachodzić w wyniku czterech proponowanych mechanizmów: rotacji, inwersji, uzgodnionej inwersji lub uzgodnionej inwersji wspomaganej rotacją ^[10,23]. Różnica w mechanizmie izomeryzacji związana jest ze sposobem zmiany położenia pierścieni fenyłowych, względem wiązania azowego Ph–N=N–Ph (rys. 5).



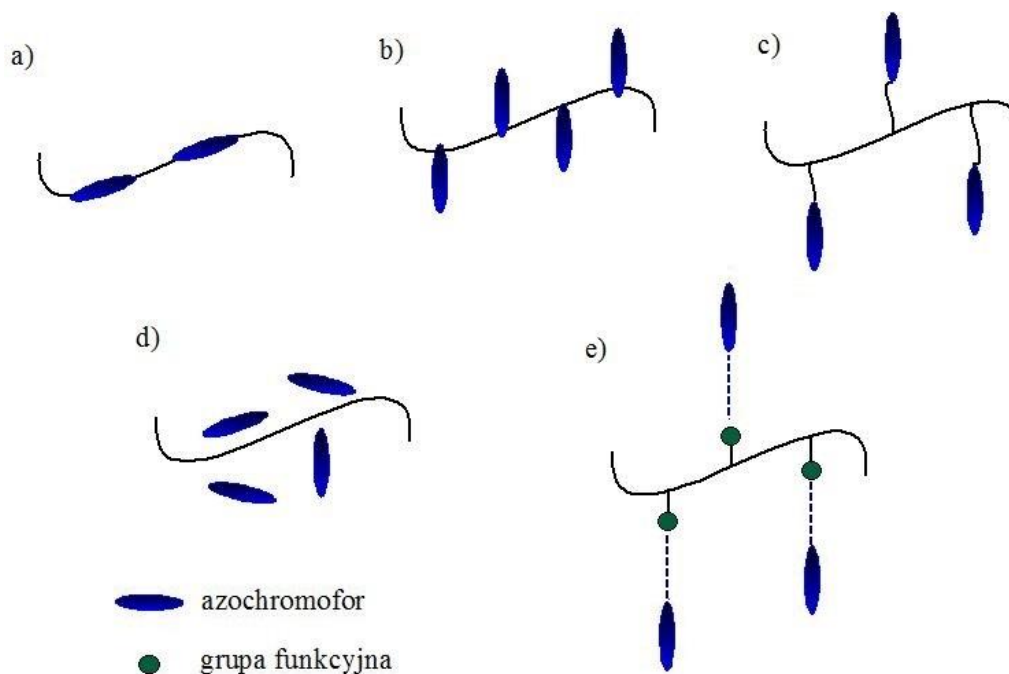
Rys. 5. Mechanizmy izomeryzacji *trans*-*cis* ugrupowania azobenzenowego

Naświetlanie pochodnej azobenzenu światłem widzialnym powoduje izomeryzację na drodze inwersji, którego następstwem jest przejście elektronowe typu $n \rightarrow \pi^*$. Mechanizm polega na płaskim zgięciu struktury względem $\text{N}=\text{N}$, gdzie jeden z pierścieni fenyłowych $\text{Ph}-\text{N}=\text{}$ pozostaje „nieruchomy”, natomiast drugi $=\text{N}-\text{Ph}$ poprzez zmianę położenia powoduje powstanie izomeru *cis*. W przypadku uzgodnionej inwersji, zmiana położenia obu pierścieni fenyłowych względem $\text{N}=\text{N}$ prowadzi do utworzenia izomeru *cis*. Nieco inny charakter wykazują przejścia oparte na mechanizmie rotacyjnym, wynikające z wysokoenergetycznego przejścia typu $\pi \rightarrow \pi^*$. Rotacja polega na pęknięciu podwójnego wiązania $\text{N}=\text{N}$ i obrocie jednego z pierścieni fenyłowych wokół wiązania $\text{N}-\text{N}$. Ostatni z mechanizmów jest wynikiem dwóch efektów, czyli zmian wynikających z inwersji dwóch pierścieni fenyłowych względem $\text{N}=\text{N}$ oraz w mniejszym stopniu, z pęknięcia wiązania azowego i rotacji jednego z pierścieni aromatycznych. W przypadku azopirydyny mechanizm nie był tak szeroko badany, jak azobenzenu. Doniesienia literaturowe wskazują, że termiczna izomeryzacja 4-fenyloazopirydyny i 2-fenyloazopirydyny zachodzi na drodze inwersji pierścienia pirydyny,

względem wiązania azowego ^[24], jednak brak jest informacji dotyczących izomeryzacji pod wpływem światła. Mechanizm izomeryzacji *trans-cis* grupy azobenzenowej, zależy w dużej mierze od objętości swobodnej materiału. Niezbędna dla inwersji objętość wynosi 0,12 nm³, natomiast dla rotacji przyjmuje wartość 0,28 nm³ ^[7]. Do innych czynników wpływających na fotoizomeryzację należą m.in. zawartość grup azobenzenowych w merze, sposób ich przyłączenia do matrycy polimerowej, budowa chemiczna polimeru i chromoforu oraz polaryzowalność azobarwnika ^[25].

3.2. Sposoby przyłączenia grup azobenzenowych do polimeru

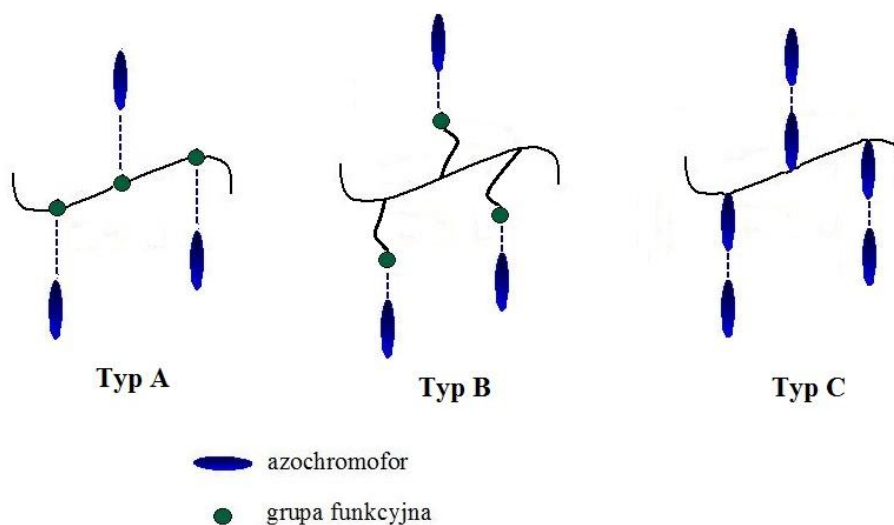
Azopolimery, to makrocząsteczki zawierające w swojej strukturze ugrupowania azobenzenowe lub azopirydynowe [12,22]. Stanowią one szeroką grupę polimerów zróżnicowanych zarówno pod względem budowy łańcucha głównego polimeru, rodzaju i zawartości chromoforu, jak również sposobu jego przyłączenia do łańcucha polimerowego. Ze względu na sposób wprowadzenia barwnika do łańcucha makrocząsteczki wyróżniamy polimery, w których chromofor jest połączony z matrycą polimerową za pomocą wiązania kowalencyjnego tzw. polimery funkcjonalizowane oraz układy typu „gość-gospodarz”, w których barwnik jest rozproszony w matrycy polimerowej bez wytworzenia wiązania kowalencyjnego [12,15,22,26]. Polimery funkcjonalizowane otrzymuje się w wyniku funkcjonalizacji *pre-* lub *post-* polimeryzacyjnej [12,27]. Funkcjonalizacja *pre-*polimeryzacyjna jest metodą jednoetapową, gdzie w wyniku reakcji monomerów otrzymuje się polimery zawierające chromofor wbudowany w łańcuch główny (z ang. *main-chain polymers*) (rys. 6a) lub polimery typu T (rys. 6b) [12,15,28], gdzie jeden z pierścieni azochromoforu stanowi integralną część łańcucha głównego.



Rys. 6. Sposoby przyłączenia azochromoforu do łańcucha polimerowego

Post-polimeryzacja jest metodą dwuetapową, w której otrzymuje się polimery bocznołańcuchowe (z ang. *side-chain polymers*) (rys. 6c) [8,28]. Na pierwszym etapie zostaje syntezowany polimer zawierający odpowiednie grupy funkcyjne (np. OH, COOH, NH₂), które w drugim etapie służą do przyłączenia chromoforu [8,12,27]. *Post*-polimeryzacja umożliwia przyłączenie azochromoforu do łańcucha polimeru w znacznie łagodniejszych warunkach niż *pre*-polimeryzacja, dlatego możliwe jest wykorzystanie azowiązków niebędących odpornymi termicznie [27,29,30]. Ponadto, *post*-polimeryzacja umożliwia kontrolę zawartości azochromoforu w merze [27,30]. Polimery, w których chromofor jest połączony z matrycą polimerową bez wytworzenia wiązania kowalencyjnego można podzielić na: (i) układy domieszkowane, gdzie barwnik jest rozproszony molekularnie w matrycy polimeru (rys. 6d) oraz (ii) polimery supramolekularne (z ang. *supramolecular assemblies*) oparte na oddziaływaniach takich jak wiązania wodorowe, jonowe, koordynacyjne, czy oddziaływania typu π - π (rys. 6e) [31-46].

Wśród polimerów supramolekularnych szczególne zainteresowanie budzą układy oparte na wiązaniach wodorowych, ze względu na ich ukierunkowany charakter [47,48]. Azopolimery supramolekularne to na ogół polimery bocznołańcuchowe, w których grupa tworząca wiązanie wodorowe znajduje się bezpośrednio przy łańcuchu głównym [34,40,47,49-51]. W literaturze opisano tylko jeden przykład azopolimeru supramolekularnego, którego łańcuch główny zbudowany jest z azocząsteczek tworzących wiązania wodorowe [52]. Biorąc pod uwagę miejsce tworzenia wiązania wodorowego, bocznołańcuchowe polimery supramolekularne można podzielić na trzy grupy przedstawione na rysunku 7.



Rys. 7. Typy układów supramolekularnych zawierających azochromofor w łańcuchu bocznym

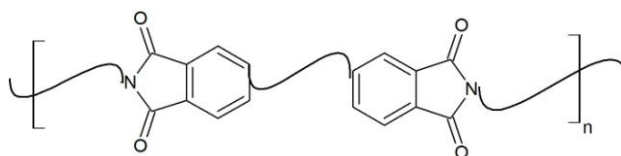
W przypadku typu A (rys 7), pochodne azobarwnika przyłączone są bezpośrednio do łańcucha głównego polimeru. Grupy mogące wytworzyć wiązania wodorowe wbudowane są w łańcuch główny matrycy polimerowej ^[16,53,54]. Układy typu B zawierają boczne łańcuchy zakończone grupami stanowiącymi donory protonów, umożliwiające przyłączenie azobarwnika poprzez wiązanie wodorowe ^[55-57]. W trzecim rodzaju – typ C (rys. 7), azochromofory stanowią ugrupowania boczne, połączone z makrocząsteczką za pomocą wiązania kowalencyjnego. Pochodne azobenzenu zawierają grupy będące donorami lub akceptorami protonów, przez co mogą wytworzyć wiązanie wodorowe z kolejną azocząsteczką, tworząc układy bisazowe ^[17,38,58].

Niezależnie od sposobu przyłączenia azobarwnika do łańcucha głównego polimeru, każdy typ azopolimerów posiada swoje wady i zalety. Brak wiązań kowalencyjnych sprzyja zwiększeniu ruchliwości ugrupowań azowych, co jest ważne z punktu indukowania anizotropii optycznej ^[34]. Ponadto, łatwa kontrola zawartości azobarwnika w układzie pozwala śledzić jego wpływ na właściwości fizykochemiczne, jak również umożliwia otrzymanie polimerów o różnych masach molowych ^[34]. Pomimo dogodnej formy otrzymywania tego typu układów, brak wiązania kowalencyjnego sprzyja agregacji cząsteczek barwnika, separacji fazowej cząsteczek chromoforu i polimeru, wyparowywaniu lub sublimacji barwnika z matrycy oraz znacznemu obniżeniu temperatury zeszklenia układu, w porównaniu z matrycą polimerową ^[8,15,17,40]. Otrzymanie tego typu polimerów może być w niektórych przypadkach niemożliwe, ze względu na niską rozpuszczalność chromoforu w matrycy polimerowej ^[18]. Częściowo problemy te zostały rozwiązane w układach supramolekularnych, gdzie wytworzone oddziaływania niekowalencyjne między chromoforem a polimerem zmniejszają niekorzystne zjawiska. W polimerach supramolekularnych, możliwe jest zwiększenie zawartości azochromoforu o ponad 100%, w porównaniu z układami domieszkowanymi, bez obserwacji niekorzystnych efektów ^[34,50,59]. Ponadto, wytworzenie oddziaływania niekowalencyjnego z matrycą polimerową poprawia trwałość wyindukowanej światłem anizotropii optycznej po wyłączeniu wiązki wzbudzającej, ze względu na zmniejszenie ruchliwości chromoforów ^[18,22,40,60]. Z kolei azopolimery zawierające kowalencyjnie przyłączony barwnik, nie wykazują wad charakterystycznych dla układów typu „gość-gospodarz”. Kowalencyjne przyłączenie chromoforu sprzyja również poprawie stabilności termicznej, wytworzonego światłem uporządkowania chromoforów ^[34,61]. Jednak stosowane wysokotemperaturowe warunki reakcji mogą prowadzić do uszkodzenia grup azowych ^[12]. Polimery funkcjonalizowane, w których chromofor wbudowany jest w łańcuch główny polimeru, nie są tak intensywnie badane pod kątem generowania anizotropii

optycznej ^[28,62-66], jak polimery zawierające azobarwnik w łańcuchu bocznym ^[9,12,14,62]. Z reguły, dla tych polimerów fotoindukowane zjawiska zachodzą ze znacznie mniejszą wydajnością, w porównaniu z polimerami zawierającymi pochodną azobenzenu w postaci łańcuchów bocznych ^[15,63]. Spowodowane jest to zmniejszeniem ruchliwości grup azobenzenowych, których oba końce ograniczone są łańcuchem polimeru. W kontekście indukowania anizotropii optycznej pod wpływem światła, coraz częściej badane są azopolimery, w których jeden z pierścieni fenyłowych stanowi integralną część łańcucha głównego polimeru ^[67-73]. Stosunkowo duża ruchliwość grup azobenzenowych wpływa korzystnie na szybkość ich orientacji ^[15,74], a sztywne połączenie jednego z pierścieni chromoforu z łańcuchem głównym polimeru sprawia, że wyindukowana orientacja jest bardziej stabilna, niż w typowych polimerach boczołańcuchowych ^[15,67,75].

3.3. Poliimidy

Poliimidy (PI) są jedną najważniejszych klas polimerów termoodpornych, które charakteryzują się obecnością zarówno pierścieni fenylowych, jak również heterocyklicznych pierścieni imidowych (rys. 8) ^[76]. Historycznie, po raz pierwszy poliimid otrzymali Bogert i Renshaw w 1908 r. ^[77]. Pierwsze komercyjne zastosowanie poliimidu nastąpiło pod koniec 1960 r., kiedy DuPont[®] wprowadził na rynek materiał pod nazwą Kapton[®], wykorzystywany po dzień dzisiejszy. Polimer ten otrzymano w wyniku reakcji dibezwodnika piromelitowego i 4,4'-oksydianiliny. Charakteryzuje się on bardzo dobrymi właściwościami termicznymi ($T_g = 390\text{ }^{\circ}\text{C}$) oraz mechanicznymi ^[78].



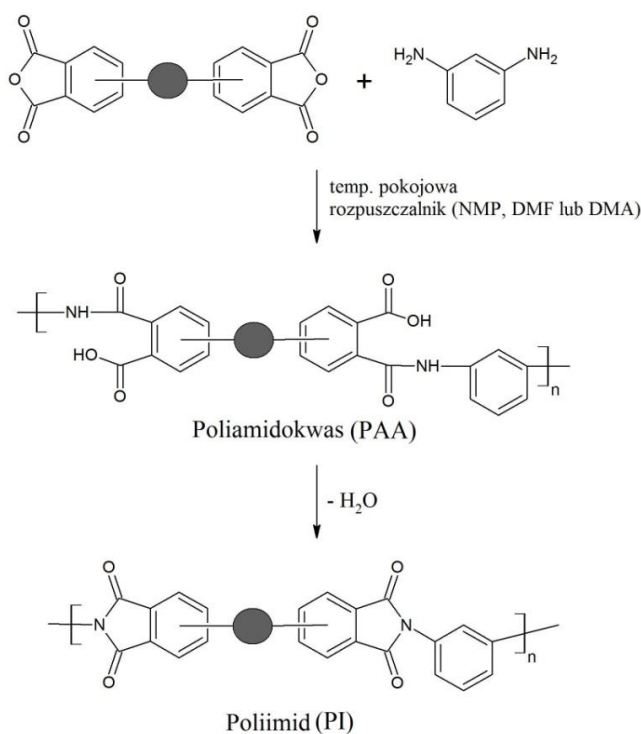
Rys. 8. Budowa chemiczna poliimidów

Poliimidy są ważną grupą polimerów wykorzystywanych przemysłowo, ze względu na ich doskonałe właściwości fizykochemiczne tj. wysoka stabilność termiczna i mechaniczna, odporność chemiczna, stabilność termooksydacyjna, dobre właściwości elektryczne, niska wartość stałej dielektrycznej, niskie współczynniki załamania światła i rozszerzalności cieplnej, dobre właściwości adhezyjne oraz wysoka przejrzystość, jak również duża odporność na działanie światła lasera ^[67,78-81]. Zastosowanie poliimidów jest szerokie i obejmuje takie dziedziny jak: elektrotechnika, astronautyka, mechanika, szeroko pojęta chemia przemysłowa, czy medycyna ^[27,81,82]. Szczególne zainteresowanie budzą możliwości wykorzystania poliimidów w zastosowaniach elektrooptycznych, optoelektronicznych i fotonicznych. Zespoły badawcze prowadzą próby wykorzystania PIs m.in., jako przełączniki molekularne, warstwy orientujące ciekłe kryształy, lakiery elektroizolacyjne, układy scalone, kompozytowe zbrojenia włókien, fotomaski i moduły multichipowe ^[83-88]. Pomimo szerokiego spektrum zastosowań, poliimidy wykazują słabą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych, co znacznie ogranicza ich przetwórstwo ^[79,81]. Dlatego, istotne są badania mające na celu poprawę ich rozpuszczalności. Najczęściej efekt poprawy uzyskuje się poprzez wprowadzenie odpowiednich grup funkcyjnych do łańcucha głównego polimeru (grupy eterowe, estrowe, trifluorometylowe, metylenowe, objętościowe typu cardo), mające na celu zmniejszenie upakowania pierścieni aromatycznych ^[29,79,89,90]. Innym

zabiegiem może być wprowadzenie ugrupowań w łańcuchu bocznym polimeru, które powodują rozsuniecie łańcuchów makrocząsteczek, pozwalając na lepszą penetrację przez cząsteczki rozpuszczalnika [29,30,67,79].

3.3.1. Otrzymywanie poliimidów

Otrzymanie poliimidów o odpowiednich właściwościach, dostosowanych do konkretnych zastosowań, w dużej mierze zależy od ich zaprojektowanej struktury oraz wyboru odpowiedniej drogi syntezy. Poliimidy najczęściej otrzymuje się w wyniku reakcji polikondensacji dibezwodników i diamin [79], przy czym można je otrzymać również w reakcji dibezwodników z diizocyjaninianami, kwasów tetrakarboksylowych z diaminami, dibezwodników z siliowanymi diaminami aromatycznymi, ditiobezwodników i diamin, czy reakcji transimizdyzacji [78,79,82]. Poliimidy w niniejszej rozprawie doktorskiej zostały otrzymane na drodze polikondensacji dibezwodników i diamin, dlatego metoda ta zostanie opisana szerzej. Reakcja polikondensacji dibezwodników z diaminami może następować na drodze nisko- bądź wysokotemperaturowej. W obu metodach poliimidy otrzymuje się poprzez formowanie preproduktu – poliamidokwasu (PAA), który następnie zostaje konwertowany do poliimidu w wyniku reakcji dehydratacji (rys. 9) [78].

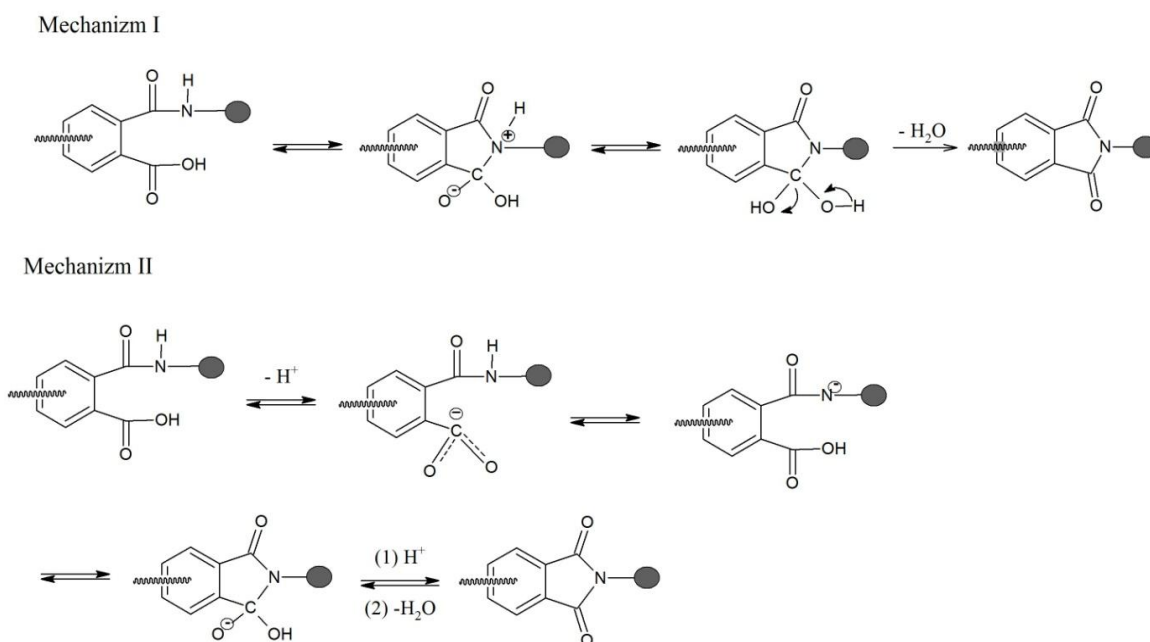


Rys. 9. Schemat otrzymywania poliimidów

Mechanizm polikondensacji zachodzi poprzez nukleofilowy atak grupy aminowej na karbonyl w pierścieniu bezwodnika, po czym następuje otwarcie pierścienia i uformowanie amidokwasu. Następnie, cyklodehydratacja prowadzi do powstania pierścienia imidowego z wydzieleniem produktu ubocznego, w postaci cząsteczki wody ^[91].

Polikondensacja niskotemperaturowa zachodzi w osuszonych, aprotonowych rozpuszczalnikach w temperaturze pokojowej lub poniżej 0 °C oraz przy dużym stężeniu monomerów ^[91]. Reaktywność monomerów jest kluczowa, w celu otrzymania poliamidokwasu o wysokiej masie molowej. Nukleofilowość atomu azotu grupy aminowej i elektrofilowość grupy karbonylowej dibezwodnika, pełni ważną rolę w procesie polikondensacji, przy czym w reakcji *N*-acylowania budowa diaminy wpływa znacznie bardziej, niż samego dibezwodnika ^[91]. W celu uzyskania wysokich mas molowych polimerów wymagany jest równomolowy stosunek reagentów oraz ich wysoka czystość (>99 %), bezwodne środowisko i odpowiednio długi czas reakcji oraz odprowadzenie związków małowymiarowych z układu reakcyjnego ^[78]. Cyklizacja poliamidokwasu do poliimidu może następować w wyniku:

- imidyzacji termicznej – gdzie pierścień imidowy powstaje w wyniku stopniowego ogrzewania poliamidokwasu, z reguły w zakresie temperatur 250-400 °C, uzależniony od budowy polimeru ^[91]. Jak wynika z badań autorki i promotora niniejszej pracy, imidyzacja poliimidów zawierających w swojej strukturze grupy azobenzenowe może zachodzić w niższych temperaturach, już od 140 °C ^[63,73,92]. Imidyzacja termiczna przebiega według dwóch mechanizmów zaproponowanych przez Hariss'a ^[91] (rys. 10). Ich główna różnica związana jest z etapem odczepienia protonu od amidokwasu.



Rys.10. Mechanizmy imidyzacji termicznej

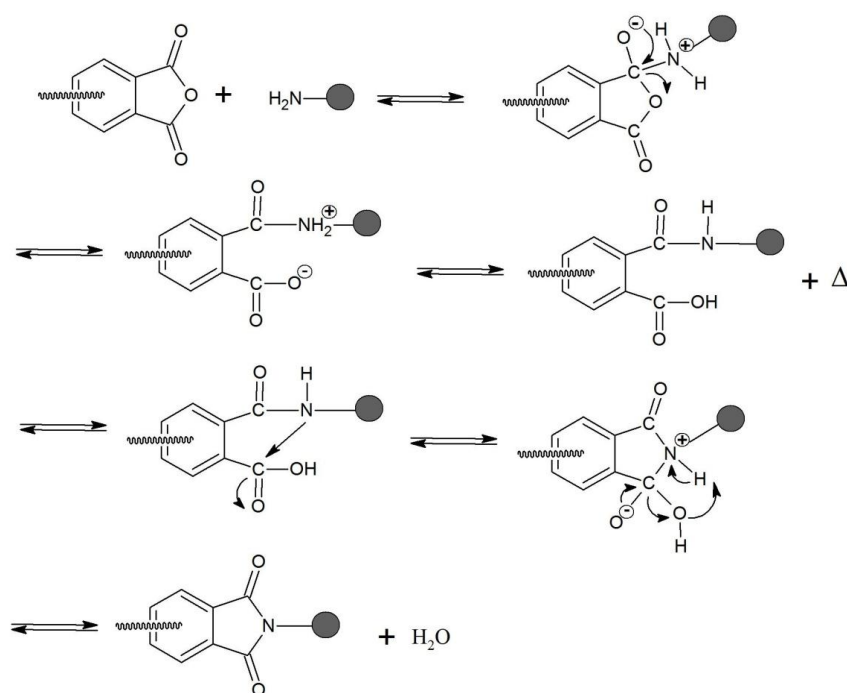
Imidyzacja termiczna jest szczególnie przydatna podczas otrzymywania cienkich warstw, powłok i włókien, gdzie dochodzi do odparowania produktu ubocznego i rozpuszczalnika bez wytworzenia wolnych przestrzeni i dziur. Problem pękania powłok można przezwyciężyć poprzez kontrolę warunków ogrzewania ^[91]. Wadą imidyzacji termicznej jest przede wszystkim możliwość zajścia depolimeryzacji, która uniemożliwia otrzymanie polimerów o wysokich masach molowych ^[93,94].

- imidyzacji chemicznej, w której zamknięcie pierścienia imidowego zachodzi poprzez wykorzystanie chemicznego środka odwadniającego, który prowadzi do dehydratacji już w temp. 20-80 °C ^[78]. Najczęściej wykorzystywanymi substancjami odwadniającymi są: bezwodnik octowy, bezwodnik propionowy, bezwodnik kwasu benzoowego, pirydyna, metylopirydyna ^[91].

Stopień imidyzacji poliamidokwasu do poliimidu w polikondensacji niskotemperaturowej nie jest całkowity i wynosi maksymalnie 92-99%.

Poliimidy mogą być otrzymane również w wyniku jednoetapową reakcji polikondensacji wysokotemperaturowej ^[78,91]. W metodzie tej, monomery są ogrzewane w wysokowrzącym, polarnym rozpuszczalniku lub układzie rozpuszczalników w temperaturze 170-220 °C ^[91]. Do najczęściej wykorzystywanych rozpuszczalników należą *N*-metylopirolidon (NMP), dimetyloformamid (DMA), toluen, o-dichlorobenzen, m-krezol ^[78]. Zastosowanie układu rozpuszczalników ma na celu zapewnienie azeotropowego środowiska

reakcji, poprzez odprowadzenie tworzącego się produktu ubocznego – wody, a zarazem przesunięcie równowagi reakcji w kierunku tworzenia produktów. W polikondensacji wysokotemperaturowej, podobnie jak polikondensacji niskotemperaturowej, imidyzacja przebiega z wytworzeniem poliamidokwasu. Jednak, czas jego życia w wysokiej temperaturze jest na tyle krótki, że natychmiast konwertuje do poliimidu lub następuje odtworzenie monomerów. Mechanizm polikondensacji wysokotemperaturowej został przedstawiony na rys. 11.



Rys. 11. Mechanizm polikondensacji wysokotemperaturowej

Poliimidy otrzymane metodą wysokotemperaturową charakteryzują się zazwyczaj 100% konwersją poliamidokwasu do poliimidu, co odróżnia je od polimerów otrzymanych w wyniku polikondensacji dwuetapowej. Inną zaletą tej metody jest otrzymanie poliimidów z monomerów, które ze względu na obecność zawad sterycznych nie są reaktywne w metodzie niskotemperaturowej [91].

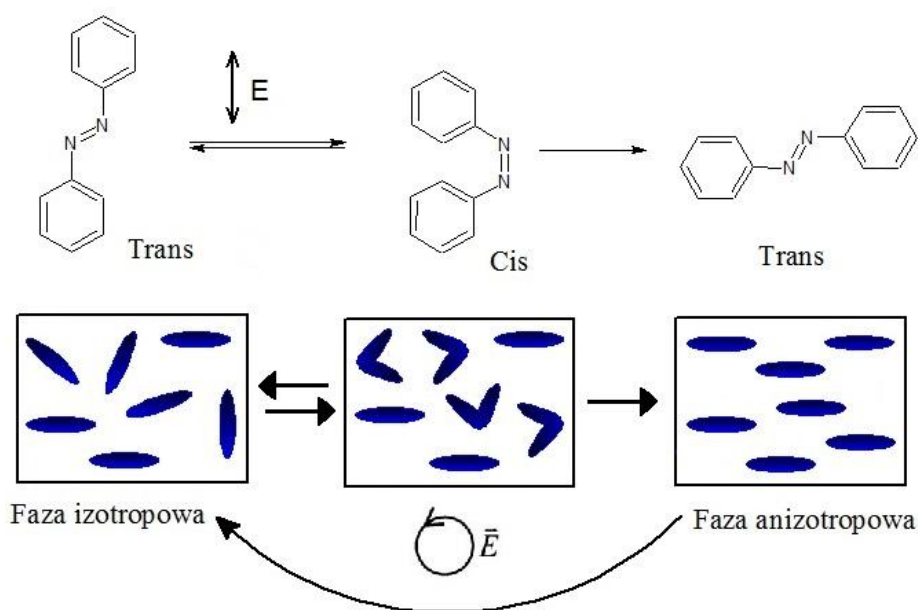
3.4. Fotoindukowana anizotropia optyczna

Polimery azobenzenowe są materiałami, w których procesy wytwarzania anizotropii optycznej pod wpływem światła (POA z ang. *photoinduced optical anisotropy*) przebiegają z wyjątkowo dużą wydajnością, są odwracalne i mogą być obserwowane w powtarzalnych cyklach generowania i usuwania bez degradacji materiału ^[14]. Azopolimery stanowią więc atrakcyjną grupę materiałów do zastosowań w optycznym zapisie danych i do otrzymywania warstw orientujących ciekłe kryształy ^[14]. Anizotropia optyczna pojawia się jako wynik wytworzenia uporządkowania w ułożeniu azochromoforów w polimerze, naświetlanym światłem spolaryzowanym liniowo, z zakresu widzialnego lub nadfioletu. Badanie fotoindukowanej anizotropii optycznej może być prowadzone poprzez pomiar dwójłomności (Δn), bądź dichroizmu ($\Delta\alpha$). Ponadto, azopolimery badane są w kontekście tworzenia objętościowych siatek dyfrakcyjnych i powierzchniowych siatek reliefowych. Pozwala to na śledzenie dynamiki wszystkich fotoindukowanych procesów oraz modyfikacji powierzchni warstwy polimeru ^[95].

3.4.1. Fotoindukowana reorientacja ugrupowania azobenzenowego

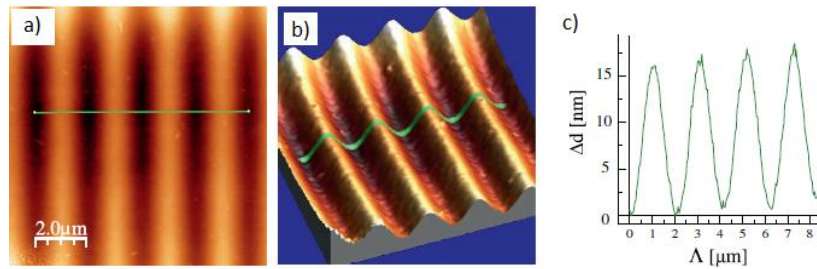
Zjawisko fotoindukowanej anizotropii optycznej w ujęciu mikroskopowym jest wynikiem selektywnej absorpcji światła przez cząsteczki w formie *trans* i odwracalnej fotoizomeryzacji *trans-cis* azobarwnika. Azochromofory absorbują światło o polaryzacji liniowej z proporcjonalnym do $\cos^2\varphi$, gdzie φ jest kątem między długą osią cząsteczki a kierunkiem polaryzacji ^[7,22]. Wiązka światła najczęściej aktywuje izomeryzację tych ugrupowań, których osie ustawione są równoległe do wektora natężenia pola elektrycznego fali świetlnej. Natomiast cząsteczki ustawione prostopadle pozostają "niewidoczne" dla wiązki. Liczba grup ustawionych prostopadle stale wraz z czasem naświetlania polimeru, aż do momentu osiągnięcia stanu nasycenia. Wykorzystanie wiązki światła o polaryzacji kołowej, prowadzi zorientowany układ molekuł azobenzenowych do stanu izotropowego, gdyż polaryzacja kołowa nie posiada jednego preferowanego kierunku orientacji (rys. 12)^[7,22]. Prostopadłe ułożenie grup azobenzenowych względem polaryzacji wiązki wzbudzającej może zachodzić w wyniku dwóch różnych mechanizmów, kątowej redystrybucji (z ang. *angular redistribution*) lub kątowego wypalania dziur (z ang. *angular hole burning*) ^[96,97]. Możliwość

zajścia odpowiedniego efektu, podyktowana jest czasem życia izomeru *cis* grupy azobenzenowej. Pierwszy z mechanizmów zachodzi, gdy czas życia izomeru *cis* jest krótki. Termicznie i optycznie niestabilna forma *cis* przechodzi wiele cykli fotoizomeryzacji, nim losowo wybrane molekuly azobenzenu przeorientują się prostopadle do kierunku polaryzacji wiązki wzbudzającej. Drugi z mechanizmów zachodzi, gdy czas życia izomeru *cis* jest długi. Działanie wiązki lasera prowadzi do zwiększenia populacji izomerów *cis*, przy jednoczesnym wyczerpaniu izomerów w stanie początkowym [59,96].



Rys. 12. Fotoorientacja azochromoforów pod wpływem światła o polaryzacji liniowej i przywrócenie izotropowego rozmieszczenia pod wpływem światła o polaryzacji kołowej

W ujęciu makroskopowym, odwracalne cykle izomeryzacji grup azobenzenowych mogą prowadzić do transportu masy azopolimeru. Pod wpływem oświetlania, na powierzchni warstwy powstaje wzór interferujących wiązek, poniżej temperatury zeszklenia [15,22,98]. Sinusoidalne odkształcenia na warstwie polimeru określa się mianem powierzchniowych siatek reliefowych (SRG z *ang.* surface relief grating), które można wymazać poprzez podgrzanie materiału powyżej temperatury zeszklenia [7,75]. Przykładowy obraz AFM przedstawiono na rysunku 13.

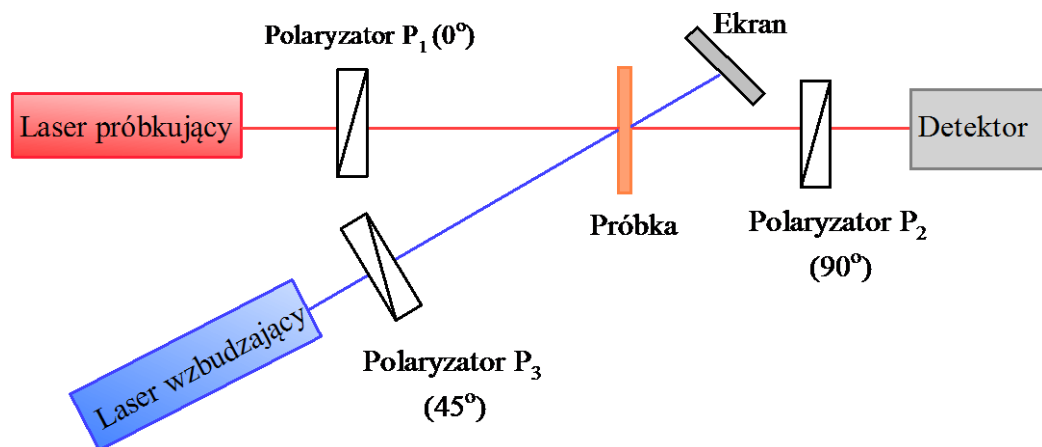


Rys. 13. (a) Dwu- i (b) trójwymiarowy obraz powierzchni siatki reliefowej oraz (c) profil jej powierzchni ^[99]

Efekt ten po raz pierwszy został opisany przez dwie niezależne grupy badawcze Rochon'a ^[100] i Tripathy'iego ^[101] w 1995 roku. Początkowo siatki reliefowe były obserwowane jedynie w polimerach amorficznych, jednak na przestrzeni ponad 20 lat możliwe było ich utworzenie również w polimerach ciekłokrystalicznych ^[34,102-104]. Pomimo wielu badań, mechanizm procesu powstawania SRG nie jest do końca poznany. Zaproponowano kilka modeli teoretycznych mających na celu określenie zarówno siły napędowej całego procesu, jak również mechanizmu ruchu materiału pod wpływem tej siły ^[22,105].

3.4.2. Metoda pomiaru fotoindukowanej dwójłomności

Uproszczony schemat układu eksperymentalnego do pomiaru fotoindukowanej dwójłomności przedstawiono na rys. 14.



Rys. 14. Uproszczony schemat układu eksperymentalnego do pomiaru fotoindukowanej dwójłomności ^[106]

Wiązka lasera wzbudzającego o polaryzacji liniowej i długości fali z zakresu pasma absorpcji azochromoforu, pada na warstwę polimerową naniesioną na podłoże szklane. Z reguły długość fali wiązki lasera wzbudzającego dobrana jest tak, aby nie leżała w maksimum absorpcji polimeru, lecz na jego zboczu. Po przejściu przez próbkę wiązka zostaje wygaszona na ekranie. Zbadanie wygenerowanej światłem dwójłomności realizowane jest przez wiązkę z lasera próbkującego (czytającego), której długość fali znajduje się poza obszarem absorpcji badanego polimeru ^[22,107]. Wiązka próbkująca przechodzi przez układ skrzyżowanych polaryzatorów (P_1 , P_2 na rys. 14), pomiędzy którymi umieszczona jest warstwa polimeru. Kierunki polaryzacji wiązki wzbudzającej i próbkującej tworzą kąt 45° względem siebie ^[22]. Przy wyłączonym laserze wzbudzającym do detektora nie dociera żaden sygnał pomiarowy, ponieważ wiązka odczytująca nie jest przepuszczana przez układ: polaryzator-izotropowa warstwa polimerowa-analizator. Włączenie wiązki wzbudzającej i wygenerowanie w próbce pewnej dwójłomności, skutkuje pojawieniem się niezerowego sygnału na detektorze, jako wynik zmiany stanu polaryzacji wiązki próbkującej ^[108]. W rzeczywistych układach pomiarowych wykorzystuje się szereg dodatkowych elementów takich jak zwierciadła oraz przesłony, które umożliwiają precyzyjne prowadzenie wiązek w wybranym kierunku, a także półfalówek, służących do zmiany kierunku liniowej polaryzacji światła ^[34].

Jak wykazano w poprzednim rozdziale, naświetlanie azopolimerów wiązką światła spolaryzowanego liniowo, prowadzi do selektywnej absorpcji promieniowania przez cząsteczki chromoforów i do aktów izomeryzacji *trans-cis*. W efekcie, początkowo izotropowym materiale zostaje wygenerowana fotoindukowana dwójłomność, która jest definiowana jako różnica między współczynnikami załamania światła spolaryzowanego, w kierunku równoległym i prostopadłym do kierunku polaryzacji wiązki wzbudzającej (równanie 1) ^[66,109]:

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (1)$$

Przy przejściu wiązki próbkującej przez ośrodek anizotropowy, między falami składowymi o ortogonalnych polaryzacjach dochodzi do powstania różnicy faz $\Delta\varphi$, którą można wyrazić równaniem 2:

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda} d\Delta n \quad (2)$$

gdzie d jest grubością badanej próbki, λ długością fali wiązki próbkującej, a Δn dwójłomnością. Mierzona w eksperymencie transmitancja (T) jest powiązana ze zmianą fazy relacją (3):

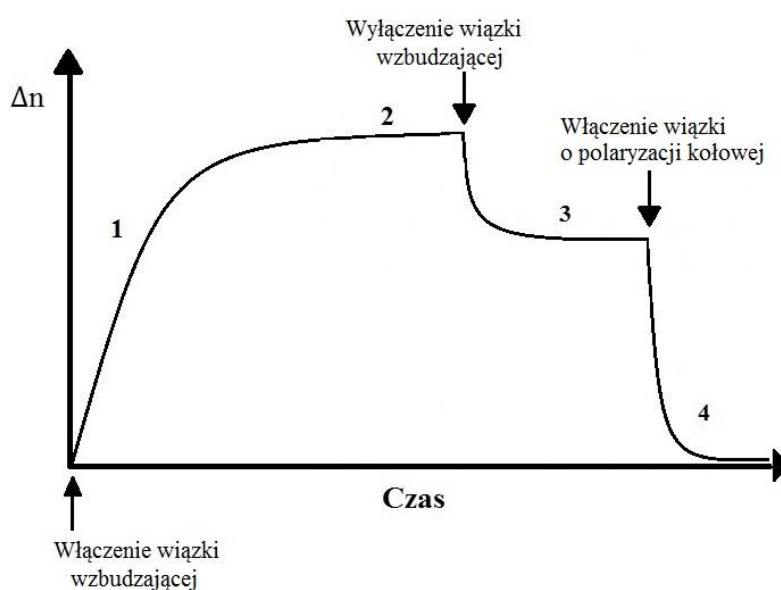
$$T = \frac{I}{I_0} = \sin^2 \left(\frac{\Delta\varphi}{2} \right) \quad (3)$$

gdzie, I jest natężeniem wiązki po przejściu przez układ skrzyżowanych polaryzatorów, natomiast I_0 to natężenie wiązki padającej na próbkę, wyznaczone przy równoległe ustawionych osiach obu polaryzatorów i braku próbki w układzie eksperymentalnym. Po połączeniu obu równań, otrzymuje się formułę określającą wartość fotoindukowanej dwójłomności w zależności od transmitancji (równanie 4):

$$\Delta n = \frac{\lambda}{\pi d} \arcsin \sqrt{T} \quad (4)$$

Przedstawione równanie jest spełnione w przypadku prostokątnego padania wiązek na badaną próbkę, posiadających polaryzację zorientowaną pod kątem 45° względem siebie.

Podczas naświetlania wiązką światła spolaryzowanego liniowo, na krzywej zależności wartości fotoindukowanej dwójłomności w funkcji czasu, można śledzić proces narastania fotoindukowanej dwójłomności oraz jej relaksację po wyłączeniu wiązki wzbudzającej, jak również usuwanie podczas działania wiązki o polaryzacji kołowej (rys. 15).



Rys. 15. Schematyczny wykres narastania fotoindukowanej dwójłomności (1-2), jej relaksacji po wyłączeniu wiązki wzbudzającej (3) oraz usuwania dwójłomności światłem o polaryzacji kołowej (4)

Włączenie wiązki wzbudzającej inicjuje w polimerze fotoizomeryzację grup azobenzenowych. Od tego momentu w próbce zachodzą procesy porządkowania i rozporządkowywania grup azobenzenowych, obserwowane jako wzrost wartości dwójłomności (etap 1). Po określonym czasie (zależnym od budowy chemicznej azopolimeru i warunków naświetlania), zawartość molekuł *trans*-azobenzenu których długie osie ustawione są równolegle do kierunku polaryzacji wiązki wzbudzającej maleje, natomiast wzrasta liczba molekuł ustawionych prostopadle. Następuje nasycenie, gdzie procesy porządkowania i rozporządkowania grup azobenzenowych równoważą się (etap 2). Po wyłączeniu wiązki wzbudzającej (etap 3), następuje relaksacja wygenerowanej dwójłomności, na skutek termicznej reakcji *cis-trans* i reorientacji części uporządkowanych grup azobenzenowych ^[110]. Przywrócenie izotropowego rozmieszczenia azochromoforów i usunięcie dwójłomności jest możliwe, dzięki zastosowaniu wiązki światła o polaryzacji kołowej lub działaniu temperatury (powyżej T_g polimeru) (etap 4) ^[22,43,60]. Należy zaznaczyć, że pomiar wzrostu fotoindukowanej dwójłomności w wielu przypadkach odbiega od tego, który został prezentowany na rys. 15. Podczas naświetlania wiązką lasera wzbudzającego, może nie zostać osiągnięty stan nasycenia dwójłomności, w założonym czasie trwania eksperymentu ^[61,111]. Ponadto, nie zawsze jest możliwe całkowite usunięcie wygenerowanej dwójłomności ^[112-114].

3.5. Orientacja ciekłych kryształów

Nowoczesne technologie telekomunikacyjne w znacznej mierze wykorzystują zjawisko orientacji ciekłych kryształów do produkcji m.in. wyświetlaczy ciekłokrystalicznych (LCD z ang. *liquid crystals displays*) stosowanych w telewizorach i monitorach komputerów, różnego typu przetworników obrazu, przestrajalnych filtrów optycznych, polaryzatorów, czy opóźniaczy fazowych ^[115]. Początek rozwoju technologii LCD opierał się na metodzie próżniowego napyłania pod kątem ostrym związków nieorganicznych, co prowadziło do powstania warstwy porządkującej ciekły kryształ (LC). Pierwsze doniesienia o tej technice opublikował Janning w 1972 r ^[116]. W późniejszych latach zaczęto stosować metodę mechaniczną tzw. rubbing (z ang. *rubbing method*), która do dzisiaj jest najczęściej stosowaną techniką wytwarzania wyświetlaczy ciekłokrystalicznych ^[8,115,117]. Metoda ta, polega na wielokrotnym, jednokierunkowym polerowaniu warstwy polimeru (najczęściej poliimidu lub poliamidu) nałożonej uprzednio na elektrody, przez specjalnie skonstruowane rotacyjne rolki. Ta prosta i tania technika daje silne i bardzo trwałe zakotwiczenie molekuł LC, umożliwiając zarazem pracę na dużych powierzchniach ^[115,117]. Jednak ze względu na swój kontaktowy charakter jej praktyczne zastosowanie jest ograniczone. Podczas pracy rotacyjnych rolek dochodzi do elektrostatycznego naładowania warstwy orientującej, co przyciąga drobne pyły^[118,119]. Finalnie, zanieczyszczenia powstałe na warstwie mogą prowadzić do zniszczenia tranzystorów lub diod pracujących w LCD ^[115,119]. Ponadto, wykorzystanie tej metody jest problematyczne w przypadku wyświetlaczy projekcyjnych. Podczas powiększenia obrazu, wszystkie ślady na warstwie orientującej stają się widoczne. Do innych ograniczeń metody można zaliczyć miniaturyzację urządzeń telekomunikacyjnych, gdzie niezbędna jest orientacja LC na małych powierzchniach ^[119].

3.5.1. Fotoporzadkowanie ciekłych kryształów

Ograniczenia metody rubbingowej, stały się siłą napędową do poszukiwania alternatywnych technik orientacji LC. Jak donosi literatura, zainteresowanie budzą metody bezkontaktowe do których można zaliczyć: żłobienie laserem lub wiązką plazmy ^[120,121], oświetlanie wiązką jonów ^[122], jak również fotoporzadkowanie (z ang. *photoalignment method*) ^[118,119,123,124]. Ostatnia ze wspomnianych metod, jako warstwy orientujące wykorzystuje

polimery fotoczułe. Bezkontaktowy charakter fotoporzędkowania ogranicza zanieczyszczenia warstwy orientującej, elektryzowanie oraz uszkodzenia mechaniczne [8,125]. Ponadto, umożliwia pracę na zakrzywionych powierzchniach oraz precyzyjną kontrolę warunków procesu orientacji LC [115]. Pokonanie ograniczeń rubbingu poszerza spektrum potencjalnych zastosowań LC w fotonice i elektronice. Kontrola warunków orientacji LC może usprawnić produkcję różnego typu wyświetlaczy takich jak ferroelektryczne, stereoskopowe i transrefleksyjne LCD oraz mikrowyświetlaczy [115,118]. Ponadto, fotoorientowane warstwy ciekłego kryształu mogą znaleźć zastosowanie, jako konwektory polaryzacyjne, elektrycznie kontrolowane soczewki Fresnel'a, czy falowodowo sprzężone mikrorezonatory [126]. Fotoporzędkowanie może zostać wykorzystane w urządzeniach, gdzie niemożliwe jest wykorzystanie technik mechanicznych, czyli w produkcji szklanych mikrorurek, fonicznych włókien szklanych oraz światłowodów planarnych [127]. Orientowane warstwy półprzewodnikowych LC o wysokiej czystości mogą zostać zastosowane w komórkach fotowoltaicznych, organicznych diodach elektroluminescencyjnych (OLEDs), czy organicznych tranzystorach cienkowarstwowych (OTFT) [118].

Fotoporzędkowanie ma miejsce, gdy anizotropia warstwy porządkującej jest wywołana przez ekspozycję materiału fotoczułego na działanie liniowo spolaryzowanego światła ultrafioletowego (LPUV). Po raz pierwszy, zjawisko to zostało opisane w 1988 r przez Ichimura i współpracowników [128]. Autorzy naświetlali wiązką światła spolaryzowanego warstwę składającą się z mieszaniny pochodnej azobenzenu i (3-aminopropylo)trietoksyilanu, co prowadziło do homeotropowej reorientacji molekuł ciekłego kryształu. Na przestrzeni lat podjęto próby zastosowania różnych materiałów organicznych, jako warstwy fotoporzędkujące, które można podzielić ze względu na drogę realizacji procesu na: izomeryzację *trans-cis* azozwiązków, reorientację związków azowych w polu potencjału UV, fotodegradację poliimidów oraz sieciowanie [115]. Materiały dedykowane dla zastosowań, jako warstwy orientujące ciekłe kryształy powinny charakteryzować się m.in. dobrą adhezją do podłoża, odpornością mechaniczną oraz chemiczną, dużą stałą dielektryczną, odpornością na ładunki dielektryczne, pracą w szerokim zakresie częstotliwości, jak również dużą odpornością na temperaturę i promieniowanie [117]. Większość tych właściwości spełniają poliimidy, dlatego stały się interesującym materiałem dla zastosowań zarówno w technikach kontaktowych, jak również w metodach kontrolowanych światłem [124]. Po raz pierwszy, poliimidy jako warstwy do orientacji LC w metodzie rubbingowej zostały wykorzystane w 1974r [117] i są stosowane po dzień dzisiejszy. Nic więc dziwnego, że zostały podjęte próby wykorzystania ich w technikach

bezkontaktowych [83-85,123,124]. Prace naukowe dowodzą, że w wyniku naświetlania warstwy PI w rejonie absorpcji polimeru, wiązką światła spolaryzowanego liniowo o dużym natężeniu, może dojść do selektywnej fotodegradacji łańcuchów polimerowych [123,129-131]. Po naświetlaniu, w materiale obecne są zarówno nienaruszone łańcuchy polimeru, jak i te, które uległy zerwaniu. Poliimidy zawierające w swojej strukturze ugrupowania azobenzenowe również mogą zostać wykorzystane do orientacji LC. W wyniku działania wiązki światła spolaryzowanej liniowo w materiale generowana jest fotoindukowana dwójłomność, dzięki czemu dochodzi do orientacji molekuł LC [64,124,125]. Jak wiadomo autorce, tylko w jednej pracy poliimid zawierający kowalencyjnie przyłączoną pochodną azobenzenu, opisano w kontekście zastosowania, jako warstwę do orientacji LC [132].

3.6. Przegląd azopolimerów

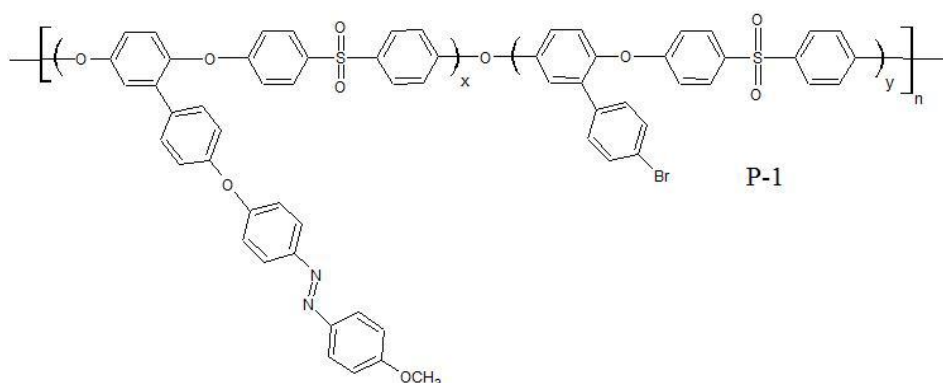
Literatura dotycząca azopolimerów jest bardzo bogata. Według bazy Web of Science liczba prac dotyczących azopolimerów sięga 5051, w tym 530 (stan na luty 2017) jest bezpośrednio związana z badaniem fotoindukowanej anizotropii optycznej. Ze względu na szeroki zbiór prac w tej tematyce, przegląd literatury został ograniczony do publikacji, w których przeprowadzono badania fotoindukowanej dwójłomności. Wybrane prace podzielono na trzy grupy obejmujące (i) polimery zawierające kowalencyjnie przyłączoną pochodną azobenzenu, wykazujące jedne z najwyższych wartości dwójłomności, jakie zostały odnotowane w literaturze, (ii) polimery supramolekularne oparte na oddziaływaniach wodorowych matryca-chromofor oraz (iii) azopoliimidy.

3.6.1. Azopolimery funkcjonalizowane pochodnymi azobenzenu

Najczęściej opisywanymi polimerami zawierającymi kowalencyjnie przyłączone pochodne azobenzenu są pochodne poli(metakrylanu metylu) i jego kopolimery^[12-14]. Badane polimery różniły się zawartością i budową przyłączonego azochromoforu, właściwościami fizykochemicznymi – w tym masą molową, jak również stosowano różne warunki pomiarów fotoindukowanej dwójłomności optycznej.

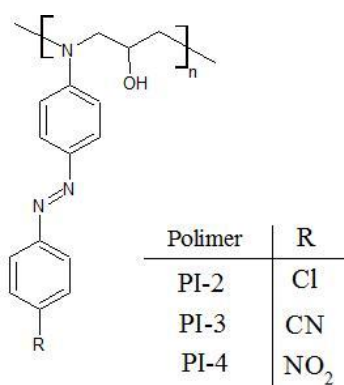
W pracy^[114] przeprowadzono badania serii polieterosulfonów w których 0,2, 0,45 i 1,0 grup funkcyjnych matrycy połączono z azochromoforem (rys. 16). Maksymalna wartość fotoindukowanej dwójłomności rosła, wraz ze wzrostem zawartości grup azobenzenowych w merze polimeru, wynosząc odpowiednio 0,0413, 0,2418 i 0,4449 (Nd: YAG, $\lambda = 532$ nm, $I = 55$ mW/cm², $t = 300$ s). Co ciekawe, pasmo absorpcji światła w zakresie UV-vis (358 nm) otrzymanych polimerów, było położone z dala od zastosowanej długości wiązki lasera wzbudzającego. Wyłączenie światła prowadziło do spadku Δn o zaledwie 14, 7 i 6%, wraz ze wzrostem zawartości chromoforu. Wysoka stabilność dwójłomności przypisywana jest obecności aromatycznych pierścieni w łańcuchu głównym polimeru. W pracy opisano możliwość wielokrotnego generowania i usuwania dwójłomności, do czego wykorzystano wiązkę światła spolaryzowanego kołowo. Stwierdzono, że odwracalne cykle indukowania i usuwania Δn są możliwe bez jakichkolwiek strat wartości dwójłomności. Polieterosulfony charakteryzujące się wysokimi temperaturami zeszklenia

(ok. 200 °C) oraz dobrą stabilnością termiczną ($T_{5\%}$ ok. 384 °C), są obiecującymi kandydatami dla zastosowań w odwracalnym zapisie informacji.



Rys. 16. Budowa chemiczna azopolieterosulfonu ^[114]

W pracy ^[133] przedstawiono serię epoksy polimerów, zawierających grupę azobenzenową w łańcuchu bocznym z różnymi podstawnikami w pozycji para, czyli atomem chloru (**P-2**), grupami cyjanową (**P-3**) lub nitrową (**P-4**) (rys.17).



Rys. 17. Budowa chemiczna epoksy polimerów zawierających pochodne azobenzenu ^[133]

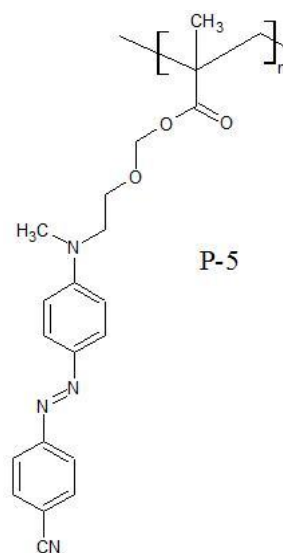
Polimery wykazywały maksimum absorpcji przy 401, 440 i 459 nm, odpowiednio dla **P-2**, **P-3**, **P-4**. Fotoindukowaną dwójłomność indukowano z wykorzystaniem trzech wiązek wzbudzających 488 nm (laser Ar⁺), 532 i 589 nm (laser diodowo-pulsacyjny) o intensywności 100 mW/cm². Otrzymane wartości dwójłomności oraz czasy, po których osiągnięto jej nasycenie zebrano w tabeli 1.

Tabela 1. Wartości Δn dla wiązek wzbudzających 488, 532 i 589 nm oraz (w nawiasach) czas, po którym nastąpiło nasycenie Δn

Polimer	Wartość Δn (czas, po którym obserwowano nasycenie Δn)		
	488 nm	532 nm	589 nm
P-2	0,093 (350 s)	0,098 (1000 s)	–
P-3	0,161 (1500 s)	0,147 (500 s)	0,156 (1200 s)
P-4	0,147 (3000 s)	0,200 (2000 s)	0,231 (3600 s)

Obserwowano wpływ podstawnika w grupie azobenzenowej na wartość dwójłomności. Polimer **P-2** z atomem chloru wykazywał najniższe wartości Δn , natomiast polimer **P-4** charakteryzował się najwyższymi wartościami dla wiązek 532 i 589 nm. Ponadto, obserwowano wpływ długości zastosowanej wiązki wzbudzającej, na czas osiągnięcia poziomu nasycenia Δn . Działanie światła o długości zbliżonej do maksimum pasma absorpcji, jak i oddalonej batochromowo, powodowały spowolnienie procesu indukowania dwójłomności, a nawet jego brak (**P-2**, $\lambda = 589$ nm).

Pochodną polimetakrylanu metylu zawierającą azobenzen z grupą cyjanową, przyłączony poprzez alkoksylowy łańcuch omówiono w pracy ^[112] (rys. 18).



Rys. 18. Budowa chemiczna azopolimetakrylanu metylu ^[112]

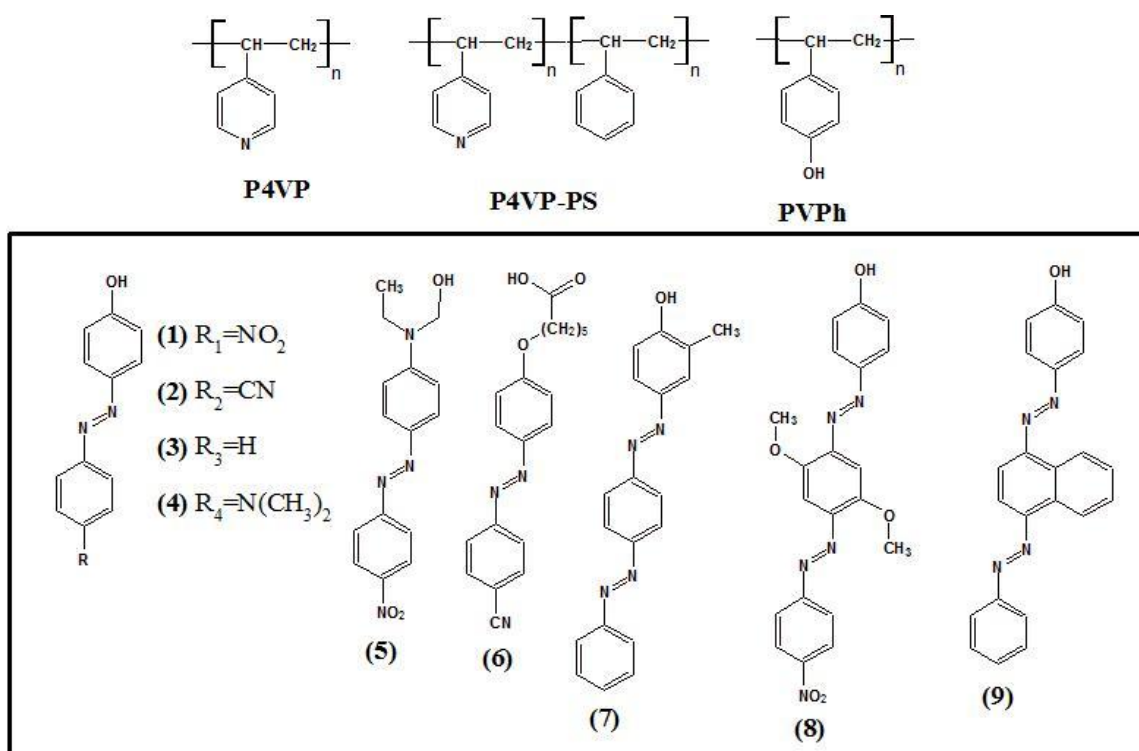
Fotoindukowana dwójłomność była badana przy użyciu wiązki lasera o polaryzacji liniowej lub kołowej (laser diodowy $\lambda = 532$ nm, $I = 80$ lub 150 mW/cm², $t = 11$ s). Zastosowanie wiązki spolaryzowanej liniowo generowało dwójłomność na poziomie 0,2 w ciągu 2s. Dalsze naświetlanie próbki powodowało nieznaczny spadek Δn , która ostatecznie wyniosła

0,17. Obniżenie wartości Δn tłumaczono reorientacją grup azobenzenowych. Wyłączenie światła nie prowadziło do termicznej relaksacji dwójłomności, co może być związane z fotoindukowanym przejściem fazowym polimeru ciekłokrystalicznego. Zastosowanie wiązki laserowej spolaryzowanej kołowo, również generowało dwójłomność na poziomie 0,2 w ciągu 2 s. Podobnie jak w przypadku wiązki spolaryzowanej liniowo, podczas kolejnych sekund naświetlania następował spadek Δn , jednak do poziomu 0,12. Wyłączenie wiązki wzbudzającej prowadziło do 60% obniżenia wartości Δn . Różnicę w uzyskanej wartości fotoindukowanej dwójłomności, uzależnioną od polaryzacji zastosowanej wiązki tłumaczono faktem, iż wiązka spolaryzowana kołowo najprawdopodobniej nie prowadzi do całkowitej reorientacji grup azobenzenowych.

3.6.2. Układy supramolekularne oparte na wiązaniach wodorowych

Wiązania wodorowe z uwagi na swój selektywny i ukierunkowany charakter są niezwykle użytecznym elementem organizującym w różnorodnych układach supramolekularnych, zawierających pochodną azobenzenu. Grupy wykorzystywane najczęściej do utworzenia tego typu oddziaływań to: fenolowa grupa hydroksylowa, karboksylowa, aromatyczne aminy zasadowe, grupy aminowe i amidowe ^[134,135]. Wartym podkreślenia jest fakt, że wiązania wodorowe są stosunkowo silnymi oddziaływaniami (ok. 5-35 kJ/mol) ^[136].

Priimagi i inni ^[42] opisali polimery supramolekularne do otrzymania których wykorzystano poli(4-winylopirydynę) (**P4VP**) i 4-hydrokso-4'-nitroazobenzen (**1**) przedstawione na rys. 19.



Rys. 19. Budowa chemiczna układów supramolekularnych zawierających pochodną azobenzenu [33,34,39,41,42, 59,60, 137-139]

Seria supramolekularnych polimerów **P4VP-(1)** zawierała od 10-70% wag. chromoforu. Obecność wiązań wodorowych znacznie wpłynęła na jakość otrzymanych warstw. Nawet przy 70% wag. chromoforu nie obserwowano agregacji azozwiązku. Wzrost zawartości barwnika powodował niewielkie (ok. 20 nm) hipsochromowe przesunięcie maksimum pasma absorpcji, wynikające z nasilenia się oddziaływań pomiędzy cząsteczkami chromoforów. W serii polimerów **P4VP-(1)** zawartość chromoforu miała znaczący wpływ na wartość indukowanej dwójłomności (Δn), która rosła w przybliżeniu liniowo do 0,044 ($\lambda = 375$ nm, $I = 40$ mW/cm², $t = 2$ min) dla 45% wag., a następnie gwałtownie wzrosła do 0,15 przy 70% wag chromoforu. Obecność w układzie większej ilości grup azobenzenowych, wpłynęła na poprawę stabilności fotoindukowanej dwójłomności. Gdy zawartość chromoforu wynosiła 45% wag. następował spadek Δn o 33%, natomiast przy 70% wag. obserwowano jedynie 5-procentowe obniżenie pierwotnej wartości Δn . Matrycę **P4VP** w swoich badaniach wykorzystał również Vapaavuori ze współpracownikami [41], otrzymując polimery zawierające pochodne azobenzenu **2**, **3** i **4** (rys. 19) o zawartości chromoforów w zakresie 0,05-1,0 w stosunku do azotów pierścieni pirydyny. Polimery supramolekularne tworzyły dobrej jakości warstwy na podłożu szklanym, nawet przy maksymalnej zawartości chromoforu. Badania różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) wykazały, wpływ

zawartości grup azobenzenowych w układzie na właściwości LC. Polimer **P4VP-(2)** charakteryzował się amorficzną strukturą w układach zawierających do 0,35 grup azobenzenowych w stosunku do azotów pierścieni pirydyny, natomiast powyżej – właściwości ciekłokrystaliczne. Polimery **P4VP-(3)** i **P4VP-(4)** były amorficzne niezależnie od zawartości chromoforu. Dwójłomność ($\lambda=457$ nm, $I=150$ mW/cm²) w układach do 0,15 grup azobenzenowych w stosunku do azotów pierścieni pirydyny, była jednakowa niezależnie od zastosowanego chromoforu. W przypadku polimerów **P4VP-(3)** i **P4VP-(4)** po przekroczeniu skompleksowania 0,15, dwójłomność najpierw malała, a potem nieznacznie wzrosła. Natomiast, polimer **P4VP-(2)** wykazywał blisko trzykrotny wzrost dwójłomności, przy najwyższej zawartości azozwiązku. Ponadto, właściwości ciekłokrystaliczne **P4VP-(2)** znacznie wpływały na proces relaksacji, gdzie praktycznie nie obserwowano zmiany wartości Δn . W polimerach amorficznych **P4VP-(3)** i **P4VP-(4)** odnotowano ok. 50% spadek dwójłomności, po wyłączeniu wiązki światła wzbudzającego.

Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-Vis, fotoindukowaną dwójłomność, jak również procesy relaksacyjne w polimerach opartych na matrycach poli(4-winylofenolu) (**PVPh**) i **P4VP** oraz czerwieni zawieszinowej 1 (DR1, disperse red 1) (**5**) przedstawiono w pracach ^[59,137] (rys. 19). Polimery te, w zakresie 5% – 30% wag. chromoforu w układzie nie wykazywały przesunięcia położenia maksimum absorpcji w zakresie UV-vis. Tłumaczono to, brakiem oddziaływań między cząsteczkami chromoforów powodujących jego agregację. Wartość Δn rosła w przybliżeniu liniowo osiągając 0,04 przy 30% wag. zawartości azozwiązku ($\lambda=532$ nm, $I=150$ mW/cm²). Po wyłączeniu źródła światła nastąpił 20% spadek Δn pierwotnej wartości. Wartość ta jest porównywalna z podobnymi polimerami, w których chromofor (**5**) jest przyłączony kowalencyjnie do łańcucha polimeru ^[138].

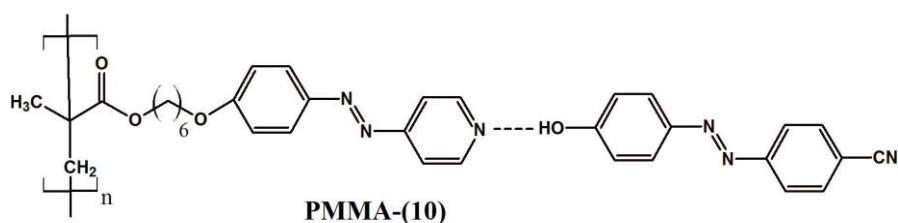
W pracy ^[39] opisano homopolimer **P4VP-(6)** i kopolimery **P4VP-PS-(6)** o różnej zawartości bloków polistyrenowych i poli-4-winylopirydynowych (rys. 19). Badaniu fotoindukowanej dwójłomności poddano polimery zawierające 0,5 lub 0,25 ugrupowań azobenzenowych, w stosunku do grup funkcyjnych zdolnych do wytworzenia wiązań wodorowych. Najwyższą wartość fotoindukowanej dwójłomności 0,00166 (laser Ar⁺ $\lambda=488$ nm, 60 min), uzyskano dla polimeru **P4VP-(6)** o najwyższej zawartości chromoforu. Stwierdzono, że fotoorientacja chromoforu może być utrudniona w kopolimerach, ze względu na separację faz.

W literaturze pojawiły się również doniesienia dotyczące supramolekularnych układów zawierających chromofory z dwoma grupami azowymi ^[33,34,139]. Ze względu na duży stosunek

długości do szerokości chromoforu oraz jego stosunkowo małą ruchliwość, układy te mogą lepiej stabilizować fotoindukowaną dwójłomność, w porównaniu z chromoforami zawierającymi pojedynczą grupę azową [33,139]. Tego typu chromofory Vapaavuori i współpracownicy przedstawili w pracy [139]. Do otrzymania układów supramolekularnych zastosowano **P4VP** oraz bisazochromofory **7** i **8** (zawartość azobarwnika w stosunku do grup funkcyjnych zdolnych do wytworzenia wiązań wodorowych, mieściła się w zakresie od 0,06 do 1,0) (rys. 19). Przyłączenie grup metoksyowych do pierścienia fenyłowego znajdującego się pomiędzy wiązaniami azowymi oraz grupy nitrowej (**8**), powodowało zwiększenie zakresu absorpcji chromoforu, co umożliwiło fotoindukowanie dwójłomności wiązką światła o długościach 514 nm i 633 nm. Otrzymane wartości fotoindukowanej Δn dla **P4VP-(8)** były wyższe, w porównaniu z polimerem **P4VP-(7)**. Najwyższą wartość 0,065 osiągnięto dla układu o zawartości barwnika 0,7 w stosunku do azotów w pierścieniu pirydyny. Procesy relaksacyjne w tym układzie były praktycznie zaniedbywalne. Priimagi i inni, w kolejnej pracy [59] opisali badania dotyczące układów **P4VP-(1)**, **P4VP-(5)** i **P4VP-(9)** o różnej zawartości azozwiązków (rys. 19). Analizując stabilność fotoindukowanej Δn (zawartości chromoforu 10% wag.) stwierdzono, że decydujące znaczenie ma budowa chromoforu. Najmniejsze obniżenie wartości dwójłomności na poziomie 10% w stosunku do uzyskanej wartości maksymalnej, obserwowano w przypadku polimeru z chromoforem zawierającym dwa wiązania azowe, posiadający w swojej strukturze układ naftalenowy (**9**). Natomiast dla polimerów **P4VP-(1)** i **P4VP-(5)** po wyłączeniu wiązki światła wzbudzającego, Δn obniżyła się odpowiednio o 20 i 30% wartości maksymalnej. Może to sugerować, że wiązania wodorowe wytworzone w **P4VP-(1)** były silniejsze niż w **P4VP-(5)**, ze względu na różnice w budowie azobarwnika. W **P4VP-(1)** grupa OH była przyłączona bezpośrednio do pierścienia fenyłowego chromoforu, natomiast w **P4VP-(5)** poprzez alifatyczny łańcuch, co dodatkowo wpłynęło na mniejszą stabilność efektów indukowanych światłem spolaryzowanym. W pracy [60] przedstawiono badania fotoindukowanej dwójłomności w homopolimerze **P4VP** oraz kopolimerze **P4VP-PS** zawierające chromofor **9** (od 14-40% wag.) (rys. 19). Wyższe wartości Δn otrzymano dla układów opartych na matrycy **P4VP-PS**. Fotoindukowana dwójłomność rosła wraz ze wzrostem zawartości chromoforu, osiągając najwyższą wartość 0,08 ($\lambda = 488\text{nm}$, $P = 6\text{ mW}$) dla **P4VP-PS-(9)** z 40% wag. chromoforu. Stabilność dwójłomności po wyłączeniu wiązki wzbudzającej, była uzależniona od zawartości azobarwnika w układzie. Najmniejszą relaksację wyindukowanej dwójłomności równą 28%, odnotowano dla **P4VP-PS-(9)**

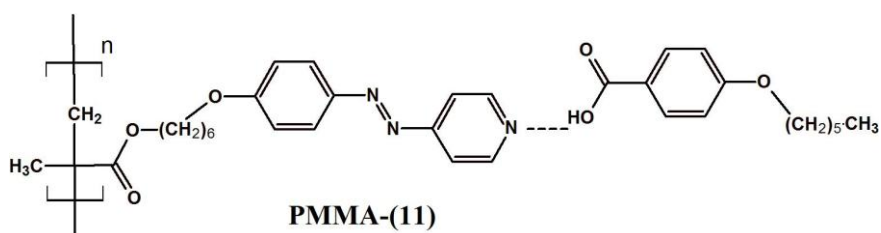
zawierającego 15% wag. chromoforu, a największą w przypadku **P4VP-PS-(9)** zawierającego 40% wag. azobarwnika, która wyniosła 40%.

W polimerze **PMMA-10** (rys. 20) wiązania wodorowe utworzono pomiędzy pierścieniem azopirydyny znajdującym się w łańcuchach bocznych **PMMA**, a grupą hydroksylową pochodnej azobenzenu ^[17]. Obserwowano wzrost dwójłomności (He-Cd laser, $\lambda=442$ nm, $I=317$ mW/cm²) z 0,0265 do 0,1 wraz ze wzrostem zawartości 4-hydroksy-4'-cyjanoazobenzenu. Po wyłączeniu wiązki światła spolaryzowanego liniowo, następował wzrost wartości Δn (dla układów, w których zawartość barwnika w stosunku do pierścieni pirydyny przekraczała 0,25), co jest zjawiskiem rzadko spotykanym. Znaczna większość azopolimerów amorficznych i ciekłokrystalicznych charakteryzuje się obniżeniem wartości fotoindukowanej dwójłomności, po wyłączeniu wiązki światła wzbudzającego. Przeprowadzone badania wykazały, że obecność wiązania wodorowego i oddziaływań π - π pomiędzy chromoforami zwiększa stabilność dwójłomności.



Rys. 20. Budowa chemiczna układu supramolekularnego **PMMA-(10)** opartego na modyfikowanej matrycy polimetakrylanu metylu ^[17]

W pracy ^[133] opisano badania dwójłomności ($\lambda=350$ nm, $I=25$ mW/cm²) w polimerze supramolekularnym **PMMA-11** (rys. 21). Wiązania wodorowe utworzono między azotem w pierścieniu azopirydyny, znajdującym się w łańcuchu bocznym **PMMA**, a grupą karboksylową kwasu aromatycznego.

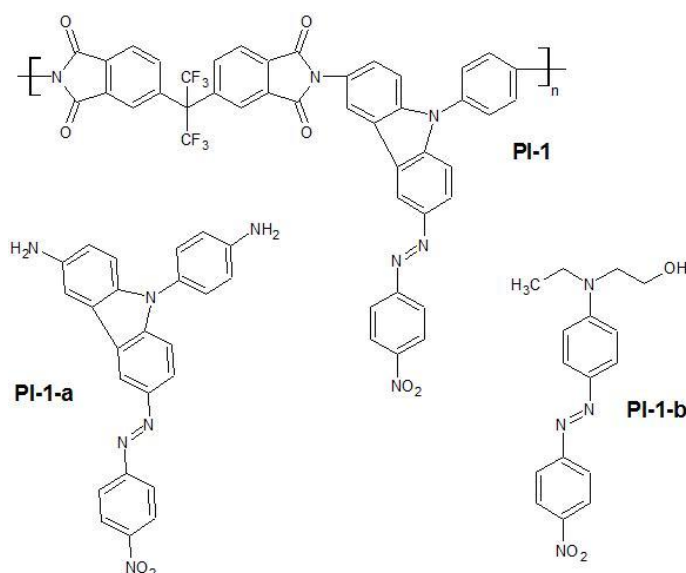


Rys. 21. Budowa chemiczna układu supramolekularnego **PMMA-(11)** zawierającego pochodną azopirydyny ^[133]

W przypadku **PMMA** z ugrupowaniem azopirydyny osiągnięto wartość dwójłomności równą 0,005, która obniżyła się o 50% po wyłączeniu wiązki wzbudzającej. Zastosowanie światła spolaryzowanego kołowo, prowadziło do całkowitego usunięcia Δn . Kolejne cykle fotoindukowania i usuwania dwójłomności, nie prowadziły do zmniejszenia jej wartości. Wytworzenie wiązania wodorowego pomiędzy łańcuchem bocznym polimeru a kwasem aromatycznym (**PMMA-11**), powodowało wzrost Δn do 0,0075, która nieznacznie obniżyła się po wyłączeniu wiązki wzbudzającej. Zastosowanie światła lasera spolaryzowanego kołowo, nie powodowało całkowitego wymazania dwójłomności, a jedynie obniżyło jej wartość. Powtarzalne cykle indukowania i usuwania dwójłomności prowadziły do zaskakującego zjawiska - wzrostu wartości Δn .

3.6.3. Azopoliimidy

Dotychczas najwyższą wartość dwójłomności dla poliimidu zawierającego kowalencyjnie przyłączoną pochodną azobenzenu, osiągnięto dla polimeru **PI-1**, którego strukturę przedstawiono na rysunku 22 [70].

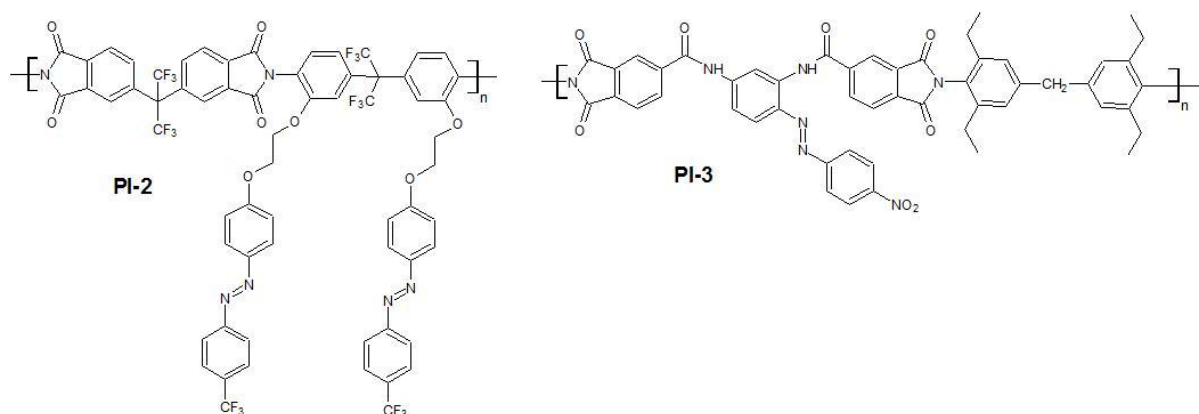


Rys. 22. Budowa chemiczna azopoliimidu (**PI-1**) oraz układów domieszkowanych (**PI-1-a**, **PI-1-b**) [70]

Poliimid zawierający karbazolową pochodną azobenzenu, wykazał wartość Δn na poziomie 0,035 ($\lambda=488$ nm, $I=100$ mW/cm², $t=25$ min). Wyłączenie wiązki światła wzbudzającego prowadziło do obniżenia tej wartości o 14%, w czasie 25 min monitorowania. Otrzymany

polimer posłużył jako matryca, która została domieszkowana (a) azokarbazolową diaminą lub (b) handlowo dostępnym DR1. Wprowadzenie do układu dodatkowego azobarwnika powodowało zwiększenie wartości dwójłomności do 0,07 i 0,06, odpowiednio dla polimerów **PI-1-a** i **PI-1-b**. Relaksacja wyindukowanej dwójłomności wyniosła jedynie 3%, w przypadku polimeru domieszkowanego azokarbazolową diaminą i 18-procentowym spadkiem, w przypadku polimeru z chromoforem DR 1.

W pracy He i współpracowników ^[61] omówiono poliimid **PI-2** zawierający pochodne azobenzenu połączone z łańcuchem głównym przez alkoksylowy łącznik (rys. 23).

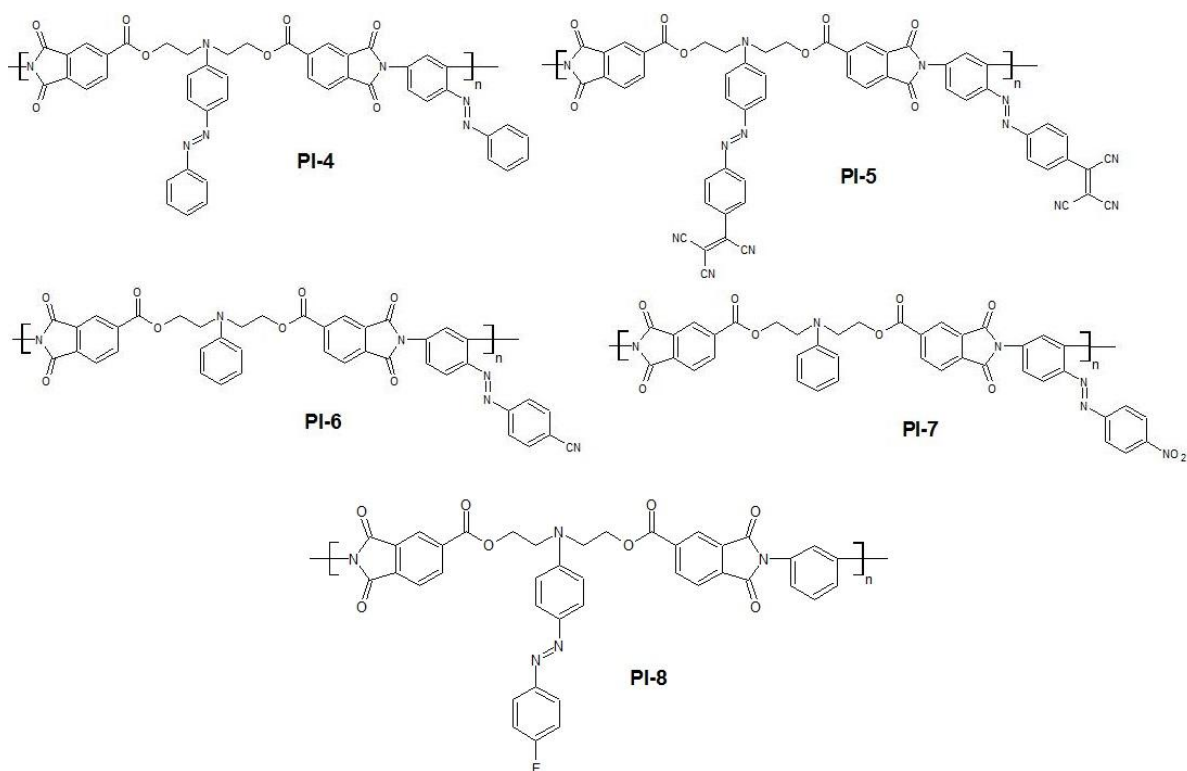


Rys. 23. Budowa chemiczna azopolyimidu (**PI-2**) oraz azopoliamidoimidu (**PI-3**) ^[61,69]

Fotoindukowaną dwójłomność badano z wykorzystaniem wiązek lasera o trzech natężeniach $2,04 \times 10^3$, $3,06 \times 10^3$, $4,08 \times 10^3$ mW/cm² ($\lambda=532$ nm, $t=7,5$ min). Wartość dwójłomności wyniosła 0,0079 i 0,0112, odpowiednio dla wiązek $2,04 \times 10^3$ i $3,06 \times 10^3$ mW/cm². Wykorzystując światło lasera o najwyższym natężeniu, uzyskano niższą Δn wynoszącą 0,0093. Przyczyną tego zjawiska może być fakt, że wiązka światła o tak dużej intensywności podgrzewa próbkę, co prowadzi do termicznej reorientacji grup azobenzenowych. Wyłączenie wiązki światła wzbudzającego, powodowało spadek wartości dwójłomności o 36%, niezależnie od natężenia wiązki piszącej. W pracy ^[69] badano poliamidoimid **PI-3**, w którym jeden z pierścieni azobenzenu był wbudowany w łańcuch główny polimeru (rys. 23). Wykorzystując bardzo silną wiązkę podczerwoną o ultrakrótkich impulsach (laser femtosekundowy $P= 50, 100, 200, 400$ i 700 mW, $t=6$ min), w materiale wytworzono dwójłomność, która była wynikiem aktów izomeryzacji *trans-cis* zachodzących na skutek procesów dwufotonowej absorpcji światła – zjawiska atrakcyjnego z punktu widzenia potencjalnych zastosowań, w optycznym zapisie danych o dużej gęstości. Wraz ze wzrostem mocy wiązki, wzrastała również dwójłomność w zakresie 0,0005-0,0065. Relaksacja

wyindukowanej dwójłomności po wyłączeniu wiązki wzbudzającej wynosiła ok. 35%. Wyindukowaną dwójłomność usunięto wiązką o polaryzacji kołowej, również wykorzystując procesy nieliniowej absorpcji światła. Całkowitą reorientację grup azobenzenowych obserwowano dla warstw, w których dwójłomność była indukowana wiązkami o mocach 50-400 mW. Natomiast, zastosowanie wiązki 700 mW najprawdopodobniej prowadziło do pewnych zmian strukturalnych polimeru, w wyniku czego niemożliwe było całkowite usunięcie wyindukowanej dwójłomności.

Serię azopoliestroimidów, w których jeden z pierścieni azobenzenu był wbudowany w łańcuch główny polimeru i/lub jako ugrupowanie w łańcuchu bocznym, przedstawiono w pracach [71,72,140]. Polimery zawierały dwa (**PI-4** i **PI-5**) lub jedno (**PI-6** i **PI-7**, **PI-8**) ugrupowanie chromofor w merze. Makrocząsteczki różniły się podstawnikiem w grupie azobenzenowej, polimer **PI-5** zawierał podstawnik trójcyjanowinyłowy, **PI-6** grupę cyjanową, **PI-7** grupę nitrową, a **PI-8** atom fluoru. Struktury badanych polimerów przedstawiono na rysunku 24.

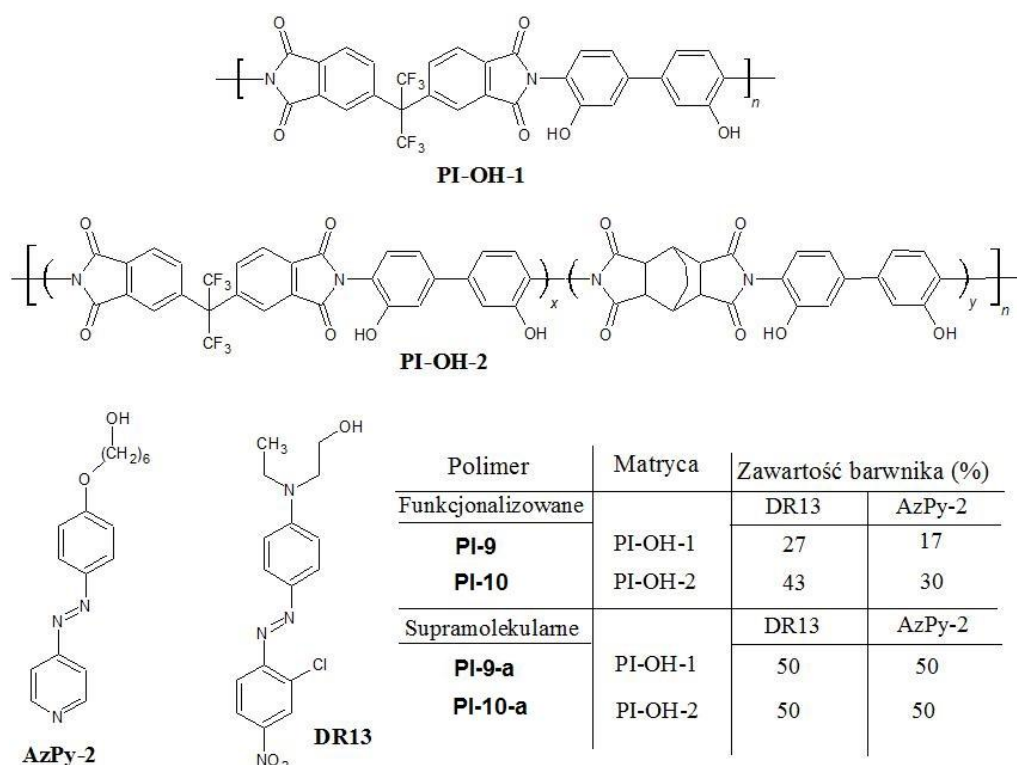


Rys. 24. Budowa chemiczna azopoliestroimidów **PI-4–PI-8** [71,72,140]

W przypadku polimerów zawierających dwa ugrupowania azobenzenowe w merze Δn wyniosła 0,001 i 0,01 ($\lambda=450$ nm; $P=5,2$ mW; $t=40$ min), odpowiednio dla **PI-4** i **PI-5**.

Wprowadzenie silnie elektroakceptorowego podstawnika prowadziło do zwiększenia dwójłomności o rząd wielkości ^[71]. Natomiast dla polimerów **PI-6** i **PI-7** uzyskano dwójłomność o wartości 0,015 i 0,023 po zaledwie 5 min światłem o długości fali 400 nm, wytworzonym na skutek skupienia wiązki 800 nm z lasera femtosekundowego na kryształ nie liniowym BiB₃O₆ ^[72]. Wyłączenie wiązki wzbudzającej prowadziło do ok. 10 i 20% relaksacji wyindukowanej dwójłomności, odpowiednio dla polimerów z jednym i dwoma grupami azobenzenowymi w merze. W pracy ^[140] przedyskutowano wpływ długości fali wiązki wzbudzającej, na wartość dwójłomności i jej stabilność po zakończeniu naświetlania dla polimeru **PI-8**. Długości fali wykorzystanych wiązek laserowych przypadają na prawe ($\lambda=420$ i 438 nm, $I=70$ mW/cm²) lub na lewe ($\lambda=388$ nm, $I=70$ mW/cm²) zbocze absorpcji polimeru. Podczas 10-minutowego pomiaru uzyskano wartość Δn 0,018 dla wiązki 388 nm oraz 0,010 dla wiązek 420 i 438 nm. Relaksację wyindukowanej dwójłomności monitorowano przez 10 min. Najniższy spadek odnotowano dla dwójłomności wygenerowanej światłem o długości 388 nm ok. 17%, a na poziomie 19% dla pozostałych wiązek.

Badania fotoindukowanej dwójłomności w azopoliimidach zostały opisane również w dwóch pracach autorki, które nie wchodzą w zakres rozprawy doktorskiej ^[73,141]. Praca ^[141] jest jedyną publikacją, gdzie badano wpływ sposobu przyłączenia pochodnych azobenzenu do matrycy polimerowej na właściwości fizykochemiczne, w tym indukowane światłem spolaryzowanym. Azopoliimidy otrzymano z dwóch matryc, homopoliimidu PI-OH-1 z grupami trifluorometylowymi lub kopolimeru PI-OH-2, w którego łańcuch dodatkowo wbudowano mer zawierający pierścień z ugrupowaniem alifatycznym. Matryce poliimidowe posłużyły do otrzymania (a) poliimidów funkcjonalizowanych (**PI-9**, **PI-10**), gdzie azobarwniki takie jak: czerwien zawieszinowa 13 (DR 13, disperse red 13) i 4-[4-(6-hydroheksylo)fenyloazo]pirydyna (AzPy-2) były połączone z łańcuchem głównym polimeru za pomocą wiązań kowalencyjnych oraz (b) układy supramolekularne oparte na wiązaniach wodorowych (**PI-9-a**, **PI-10-a**). Otrzymane polimery funkcjonalizowane charakteryzowały się różnym stopniem podstawienia grup hydroksylowych w zakresie 17-43% (rys. 25).

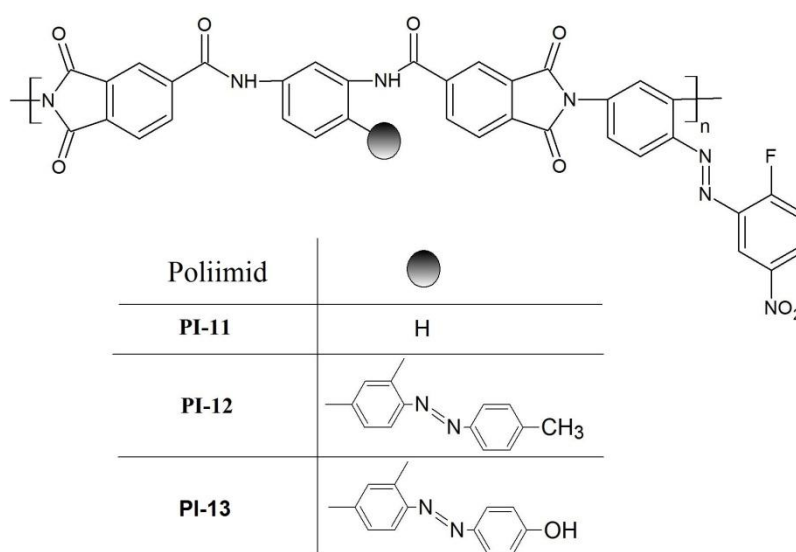


Rys. 25. Struktury chemiczne poliimidów funkcjonalizowanych **PI-9** i **PI-10** oraz supramolekularnych **PI-9-a** i **PI-10-a** ^[141]

Do badań fotoindukowanej dwójłomności wykorzystano dwie wiązki światła spolaryzowanego liniowo o długościach fali 405 i 445 nm ($t=500-800$ s, $I=100$ mW/cm²). Wiązka światła 445 nm wzbudzała przejścia *trans-cis-trans* jedynie chromoforu DR13, natomiast światło o długości 405 nm wzbudzało izomeryzację obu azobarwników. Relaksację wyindukowanej dwójłomności po wyłączeniu wiązki wzbudzającej monitorowano przez 10 min. Wpływ sposobu przyłączenia chromoforu obserwowano w przypadku polimerów **PI-10** i **PI-10-a**, które zawierały porównywalną ilość azobarwnika DR13. Polimery wykazywały zbliżoną wartość dwójłomności ok. 0,016 ($\lambda=445$ nm), ale spadek Δn po zakończeniu naświetlania **PI-10-a** był prawie dwukrotnie większy (70%), niż w przypadku polimeru funkcjonalizowanego (40%). Porównując polimery **PI-9** i **PI-9-a**, ponad dwukrotnie wyższą Δn (0,035) odnotowano dla układu supramolekularnego, z prawie dwukrotnie wyższą zawartością barwnika, niż dla polimeru funkcjonalizowanego. Spadek wygenerowanej dwójłomności był jednakowy dla obu polimerów, ok. 20% w ciągu 10 min. Niższą wartość i stabilność dwójłomności polimerów opartych na matrycy kopoliimidowej tłumaczono (i) wyższą masą molową ($M_w=3,9 \times 10^5$ g/mol) niż matrycy homopoliimidowej ($M_w=1,2 \times 10^5$ g/mol), (ii) możliwością powstania separacji fazowej w kopolimerach, która może częściowo hamować proces fotoorientacji. Polimery supramolekularne

charakteryzowały się szybszym generowaniem dwójłomności niż polimery funkcjonalizowane. Podobne trendy obserwowano dla wiązki 405 nm.

Praca ^[73] koncentrowała się na badaniu wpływu liczby grup azobenzenowych w merze oraz rodzaju podstawnika w chromoforze, na wartość Δn i jej stabilność po zakończeniu naświetlania. Do generowania dwójłomności wykorzystano dwie wiązki wzbudzające o długościach fali 405 lub 445 nm ($I=100 \text{ mW/cm}^2$). Poliimid **PI-11** zawierał azobarwnik między pierścieniami imidowymi, z podstawnikiem w postaci atomu fluoru i grupy nitrowej, natomiast **PI-12** i **PI-13** posiadały dodatkowe ugrupowanie azobenzenowe pomiędzy grupami amidowymi, z podstawnikiem metylowym lub hydroksylowym (rys. 26).



Rys. 26. Struktury poliimidów zawierających jedną (**PI-11**) lub dwie grupy azobenzenowe w merze (**PI-12**, **PI-13**) ^[73]

Podczas 800 s generowania dwójłomności przy użyciu wiązki 405 nm o natężeniu 100 mW/cm^2 , jej najniższą wartość odnotowano dla polimeru **PI-11** z ugrupowaniem azowym między pierścieniami imidowymi ($\Delta n= 0,004$). Dla polimerów **PI-12** i **PI-13** obserwowano bardzo wydajny proces generacji dwójłomności (odpowiednio 0,05 i 0,065). Zastosowanie wiązki 445 nm nie doprowadziło do wytworzenia dwójłomności w próbce **PI-11**, a dla polimeru **PI-13** Δn utrzymywała się na poziomie 0,060. Polimer **PI-12** wykazywał najwyższą wartość Δn równą 0,075. Wyłączenie wiązki wzbudzającej prowadziło do 20-procentowego i 2-procentowego spadku dwójłomności w ciągu 10 min, odpowiednio dla **PI-11** i pozostałych polimerów, niezależnie od zastosowanej długości wiązki światła wzbudzającego.

3.6.4. Podsumowanie przeglądu literatury

Przedstawiony przegląd literatury w rozdziale 3.6. dowodzi, że zarówno maksymalna wartość fotoindukowanej dwójłomności, jak i proces relaksacji po naświetlaniu zależą od wielu czynników. Zasadniczą rolę odgrywają nie tylko elementy strukturalne polimeru tj. budowa łańcucha głównego do którego przyłączony jest azobarwnik, rodzaj oraz liczba azochromoforów w merze, sposób i miejsce przyłączenia cząsteczek azobarwnika, ale również warunki eksperymentalne tj. natężenie i długość fali wiązki światła wzbudzającego. Nie bez znaczenia pozostają właściwości fizykochemiczne polimeru, czyli masa molowa, tendencja do tworzenia agregatów azobarwników w ciele stałym, czy właściwości termiczne.

Jak wynika z danych literaturowych najwyższe wartości fotoindukowanej dwójłomności dla polimerów funkcjonalizowanych ($\Delta n = 0,2418$ i $0,4449$) oraz jej stosunkowo dobrą stabilność (spadek Δn ok. 7%), odnotowano dla azopolieterosulfonów. W układach supramolekularnych opartych na wiązaniach wodorowych, w których jako matrycę wykorzystano poli(4-winylopirydynę), poli(4-winylofenol) lub modyfikowany polimetakrylan metylu, dwójłomność wyniosła $0,00166$ - $0,15$, i zmalała po zakończeniu naświetlania o 5-50%. Fotoindukowana dwójłomność generowana w azopoliimidach funkcjonalizowanych mieściła się w zakresie $0,0005$ - $0,035$, z relaksacją Δn po wyłączeniu wiązki wzbudzającej 10-36%. Poliimidy zawierające niekowalencyjnie przyłączone pochodne azobenzenu, wykazywały dwójłomność na poziomie $0,016$ - $0,035$. Ponadprzeciętną Δn charakteryzowały się dwie grupy poliimidów, czyli poliimid zawierający kowalencyjnie przyłączoną karbazolową pochodną azobenzenu domieszkowany DR1 ($\Delta n = 0,06$, spadek Δn o 18%) lub pochodną karbazolową ($\Delta n = 0,07$, spadek Δn o 3%). Rekordowo wysoką i stabilną Δn wykazywały również funkcjonalizowane poliamidoimidy zawierające dwie pochodne azobenzenu w merze ($\Delta n = 0,06$, spadek Δn o 2%). Porównując wpływ sposobu przyłączenia azochromoforu na wartość i stabilność fotoindukowanej dwójłomności stwierdzono, że niekowalencyjne przyłączenie chromoforu poprawia szybkość indukowania Δn , jednak procesy zaniku wytworzonej anizotropii optycznej po wyłączeniu wiązki światła wzbudzającego, są z reguły znacznie szybsze niż w przypadku polimerów funkcjonalizowanych. Odpowiednio zaprojektowana budowa polimerów supramolekularnych opartych na wiązaniach wodorowych, pozwala na generowanie w materiale wysokiej

dwójłomności ($\sim 0,15$), która jest porównywalna, a nawet wyższa niż Δn polimerów zawierających kowalencyjnie przyłączony chromofor.

Przedstawiony przegląd literatury dotyczący azopolimerów pokazuje, że w kontekście generowania fotoindukowanej dwójłomności, polimery zawierające pochodne azopirydyny były przedmiotem jedynie kilku prac. Układy typu „gość-gospodarz”, w których wytworzono dwójłomność optyczną, to głównie polimery oparte na matrycach poli(4-winylopirydynie) i poli(4-winylofenolu), praktycznie nie badano azopolimerów opartych na matrycach poliimidowych. Ponadto, tylko w jednej pracy porównano właściwości fizykochemiczne polimerów funkcjonalizowanych, z ich odpowiednikami z niekowalencyjnie przyłączonym chromoforem. Nie przeprowadzono badań mających na celu określenie wpływu miejsca przyłączenia azobarwnika w łańcuchu głównym polimeru na fotoindukowaną dwójłomność. Przegląd literatury wykazał, że nie prowadzono również badań dotyczących zależności między budową chemiczną poliimidów a tworzeniem międzylańcuchowych wiązań wodorowych, i ich wpływu na właściwości fizykochemiczne oraz fotoindukowaną dwójłomność optyczną. Dlatego, istotnym jest przedyskutowanie w niniejszej pracy zarówno wpływu budowy azopoliimidów (miejsce i sposób przyłączenia barwnika w merze poliimidu), jak i wpływu międzylańcuchowych wiązań wodorowych na wybrane właściwości fizykochemiczne, w tym fotoindukowaną dwójłomność optyczną.

4. Omówienie wyników

Niniejszy rozdział pracy doktorskiej poświęcony jest omówieniu wyników badań dotyczących właściwości fizykochemicznych azopoliimidów. Polimery zostały zaprojektowane tak, by możliwe było przeprowadzenie analizy wpływu wybranych elementów struktury polimerów tj. budowa łańcucha głównego, zawartość oraz miejsce przyłączenia grupy azobenzenowej, jak również rodzaj podstawnika chromoforu na właściwości fizykochemiczne. Badania koncentrują się zarówno na syntezie i charakterystyce strukturalnej syntezowanych związków, jak również na wybranych właściwościach fizykochemicznych, w tym termicznych i absorpcyjnych w zakresie UV-vis. Przeprowadzono również badania występowania wiązań wodorowych w poliimidach funkcjonalizowanych, matrycach poliimidowych oraz układach „gość-gospodarz”. Wybrane polimery badano pod kątem generowania fotoindukowanej dwójłomności optycznej i jej stabilności po wyłączeniu wiązki wzbudzającej. Ostatni podrozdział poświęcony jest badaniom aplikacyjnym wybranych azopoliimidów, jako warstw orientujących LC w urządzeniach elektrooptycznych.

4.1. Synteza, charakterystyka strukturalna i wybrane właściwości fizykochemiczne badanych związków

Badania otrzymanych związków rozpoczęto od syntezy i potwierdzenia budowy chemicznej związków małowartościowych oraz poliimidów, metodami spektroskopowymi ^1H NMR i FTIR oraz analizą elementarną. Następnie przeprowadzono badania właściwości termicznych i absorpcyjnych w zakresie UV-vis azobarwników i monomerów. Dla poliimidów wyznaczono wartości mas molowych, określono strukturę nadcząsteczkową oraz rozpuszczalność w wybranych rozpuszczalnikach organicznych.

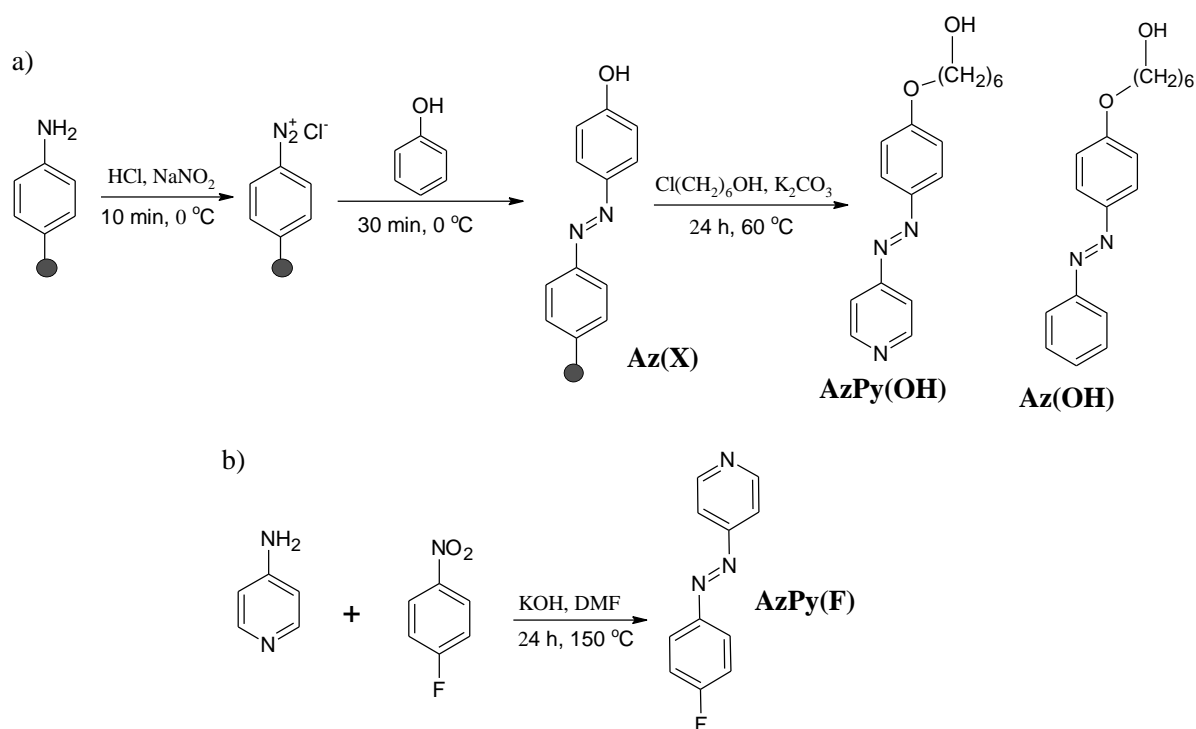
4.1.1. Azochromofory i monomery

Na pierwszym etapie pracy otrzymano związki małowartościowe, czyli azochromofory i monomery. Azobarwniki posłużyły do otrzymania układów „gość-gospodarz”, w których chromofor był rozproszony molekularnie w matrycy polimerowej. Monomery, czyli

azodiaminy, azodiol oraz dibezwodniki, wykorzystano do syntezy poliimidów i/lub dibezwodników zawierających grupy azobenzenowe.

4.1.1.1. Azochromofory

W ramach pracy doktorskiej otrzymano pięć azobarwników będących pochodnymi azobenzenu lub azopirydyny, które posłużyły do przygotowania azopolimerów typu „gość-gospodarz”. Budowę chemiczną syntezowanych azochromoforów, temperatury topnienia oraz właściwości absorpcyjne w zakresie UV-vis przedstawiono na rys. 27.



Chromofor	●	T_i [°C]	UV-Vis (NMP, $c=1 \cdot 10^{-5}$ mol/l)	
			$\lambda_{maks.}$ [nm]	ϵ ($\cdot 10^4$) [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]
Az(CH₃)	CH ₃	150	358	8,6
Az(F)	OH	152	357, 488	16,1; 5,0
Az(OH)	H	78	353, 438	20,4; 1,9
AzPy(OH)	—	130	360, 438*	4,5
AzPy(F)	F	161	263; 397	5,2; 7,4

* wartość obliczona z drugiej pochodnej

Rys. 27. Budowa chemiczna, temperatura topnienia i właściwości absorpcyjne w zakresie UV-vis alkoholi z grupą azobenzenową i pochodnej azopirydyny

Azoalkohole **Az(CH₃)**, **Az(F)** i substraty do syntezy eteryfikowanych barwników **AzPy(OH)** i **Az(OH)** (czyli 4-(4-hydroksyfenyloazo)pirydyna i 4-(4-hydroksyfenyloazo)benzen), otrzymano w wyniku sprzęgania aminy pierwszorzędowej (p-toluidyna, 4-aminopirydyna, anilina lub 4-fluoroanilina) z fenolem (rys. 27a). Na pierwszym etapie otrzymano sól diazoniową, działając mieszaniną stężonego kwasu solnego i azotanu(III) sodu na p-toluidynę, 4-aminopirydynę, anilinę lub 4-fluoroanilinę. Powstałą sól utrzymywano w temperaturze ok. 0 °C, ze względu na jej nietrwałość w temperaturze przekraczającej 5 °C; kwasowe środowisko dodatkowo stabilizowało nietrwały związek. Następnie, fenol wkraplano do powstałej soli i mieszano przez 30 min w łaźni lodowej. Całość zobojętniono 10% roztworem NaOH do pH= 6-7, przy czym wytrącił się barwny osad. Kolejnym krokiem było otrzymanie 4-[4-(6-hydroheksylo)fenyloazo]pirydyny (**AzPy(OH)**) i 4-[4-(6-hydroheksylo)fenyloazo]benzen (**Az(OH)**) przez przyłączenie alkoksylowego łańcucha, do wcześniej syntezowanych chromoforów 4-(4-hydroksyfenyloazo)pirydyny i 4-(4-hydroksyfenyloazo)benzen. Reakcja azozwiązków z 6-chloroheksanolem przebiegała w temp. 110°C z zastosowaniem bezwodnego K₂CO₃ i katalitycznej ilości jodku potasu w DMF-ie i atmosferze argonu. Po 5 godzinach, produkt wytrącono wodą dejonizowaną (rys. 27a). Chromofor **AzPy(F)** został otrzymany w wyniku reakcji 4-aminopirydyny i 4-fluoronitrobenzen, które rozpuszczono w dimetyloformamidzie z dodatkiem KOH (rys. 27b). Reakcja przebiegała w temp. 150 °C przez 24 godz. w atmosferze argonu. Surowy produkt został wytrącony w wodzie dejonizowanej, a następnie ekstrahowany z mieszaniny rozpuszczalników (chlorek metylenu:woda). Otrzymane azobarwniki zawierały grupę hydroksylową bezpośrednio przyłączoną do ugrupowania azobenzenowego (4-[(4-metylofenyl)diazo]fenol (**Az(CH₃)**), 4-[(4-fluorofenyl)diazo]fenol **Az(F)**) lub poprzez alkoksylowy łącznik (4-[4-(6-hydroheksylo)fenyloazo]benzen (4-[4-(6-hydroheksylo)fenyloazo]benzen **Az(OH)**, 4-[4-(6-hydroheksylo)fenyloazo]pirydyna (**AzPy(OH)**), ponadto otrzymano pochodną azopirydyny z atomem fluoru, jako podstawnikiem w pozycji *para* do wiązania –N=N– (4-(4-fluorofenyloazo)pirydyna (**AzPy(F)**). Azochromofory **Az(OH)** i **AzPy(F)** są nowymi związkami opisanymi w pracach^[5,142], natomiast pozostałe azobarwniki zostały wcześniej omówione w publikacjach^[16,143,144].

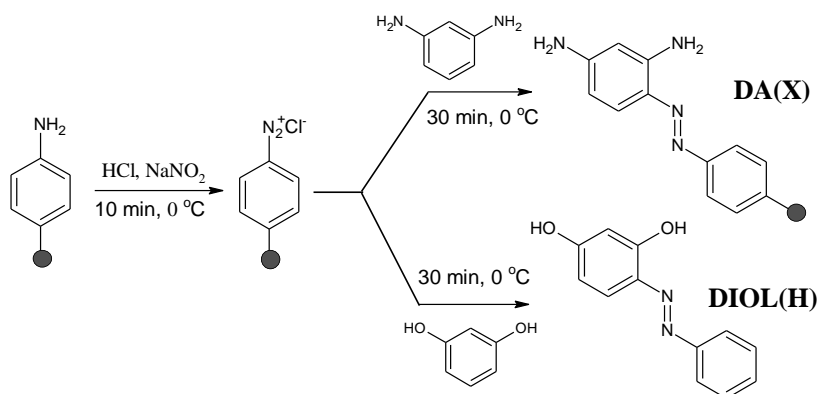
Widma spektroskopowe ¹H NMR i FTIR potwierdziły budowę otrzymanych azochromoforów. Związki wykazywały sygnały od protonów w pierścieniach fenyłowych w zakresie 6,91-8,78 ppm. Barwniki **Az(CH₃)** i **Az(F)** zawierające grupy hydroksylowe przyłączone do pierścienia fenyłowego, charakteryzowały się obecnością sygnałów

przy ok. 10,25 ppm. W widmach związków zawierających grupę OH na końcu alkoksylowego łańcucha **AzPy(OH)** i **Az(OH)**, obserwowano singlety przy ok. 4,32 ppm. Ponadto, sygnały protonów grup metylenowych dla tych chromoforów były obecne w zakresie 1,32-4,09 ppm. Grupy metylowe w **Az(CH₃)** obserwowano przy ok. 2,37 ppm. Na widmach FTIR pochodnych azobenzenu lub azopirydyny obserwowano pasma absorpcji charakterystyczne dla drgań wiązania N=N przy ok. 1585 cm⁻¹. Chromofory zawierające grupy hydroksylowe (**Az(CH₃)**, **Az(F)**, **AzPy(OH)** i **Az(OH)**), wykazywały pasma absorpcji w zakresie 2996-3360 cm⁻¹. Drgania wiązań grup metylowych i metylenowych chromoforów **Az(CH₃)**, **AzPy(OH)** i **Az(OH)** były obserwowane w zakresie 2861-2937 cm⁻¹. W widmach FTIR azobarwników obserwowano pasma charakterystyczne dla drgań grup eterowych przy ok. 1255 cm⁻¹ (**AzPy(OH)** i **Az(OH)**), pierścienia pirydyny przy 1000 cm⁻¹ (**AzPy(OH)** i **AzPy(F)**) oraz drgań wiązania C-F przy 516 i 542 cm⁻¹ (**Az(F)**, **AzPy(F)**).

Temperatury topnienia (T_t), maksima absorpcji (λ_{maks}) oraz molowe współczynniki absorpcji (ϵ) zostały zebrane w tabeli na rysunku 27. Większość otrzymanych związków charakteryzowało się T_t w zakresie 125-164 °C, jedynie pochodna azobenzenu zawierająca grupę alkoksylową wykazywała T_t równą 78 °C. Obecność alkoksylowego łańcucha w strukturze azobarwników **AzPy(OH)** i **Az(OH)** powodowała obniżenie T_t , w porównaniu z azochromoforami zawierającymi grupy fenolowe (**Az(CH₃)**, **Az(F)**). Wprowadzenie atomu azotu do pierścienia aromatycznego w barwnikach **AzPy(OH)** i **AzPy(F)** powodowało wzrost T_t , w porównaniu z chromoforami **AzPy(OH)** i **Az(F)** zawierającymi pierścienie fenyłowe. Pochodna azopirydyny **AzPy(OH)** i azoalkohole wykazywały dwa λ_{maks} . w zakresie 263-488nm, podczas gdy **Az(CH₃)** charakteryzował się jednym pasmem absorpcji przy 358nm. Obecność atomu azotu w pierścieniu fenyłowym wpływa na hipsochromowe przesunięcie pasm absorpcji **AzPy(F)**, w porównaniu z barwnikiem zawierającym grupę fenyłową (**Az(F)**), natomiast nie wpływa na charakter widma UV-vis w przypadku azochromoforów **AzPy(OH)** i **Az(OH)**.

4.1.1.2. Azodiaminy i 2,4-dihydroksyazobenzen

W celu otrzymania modyfikowanych dibezwodników i/lub azopoliimidów z kowalencyjnie przyłączoną pochodną azobenzenu, otrzymano cztery azodiaminy (DA) oraz azodiol 2,4-dihydroksyazobenzen (**DIOL(H)**), których budowę chemiczną, temperatury topnienia oraz właściwości absorpcyjne w zakresie UV-vis przedstawiono na rys. 28.



Diamina	●	T _t [°C]	UV-Vis (NMP, c=1*10 ⁻⁵ mol/l)	
			λ _{maks.} [nm]	ε (*10 ⁴) [l*mol ⁻¹ *cm ⁻¹]
DA(CH₃)	CH ₃	141	442	2,3
DA(OH)	OH	240	444	8,3
DA(F)	F	154	444	6,3
DA(H)	H	125	443	4,6
DIOL(H)	H	164	388	1,5

Rys. 28. Budowa chemiczna, temperatura topnienia i właściwości absorpcyjne w zakresie UV-vis azodiamin i diolu z grupą azobenzenową

Azodiaminy i azodiol otrzymano w wyniku sprzęgania aminy pierwszorzędowej (p-toluidyna, 4-aminofenol, anilina lub 4-fluoroanilina) z rezorcą lub m-fenyldiaminą, jak przedstawiono na rys. 28. Reakcja przebiegała analogicznie jak w przypadku azochromoforów w rozdziale 4.1.1.1.

Monomery charakteryzowały się różnymi podstawnikami w grupie azobenzenowej, czyli atomem wodoru lub fluoru, grupą metylową lub hydroksylową (2,4-diamino-4'-metyloazobenzen (**DA(CH₃)**), 2,4-diaminoazobenzen (**DA(H)**), 2,4-diamino-4'-hydroksyazobenzen (**DA(OH)**), 4-diamino-4'-fluoroazobenzen (**DA(F)**). Chromofory **DA(OH)** i **DIOL(H)** są nowymi związkami, **DA(OH)** opisano w pracy ^[1], natomiast pozostałe azodiaminy przedstawiono wcześniej w publikacjach ^[86,145,146].

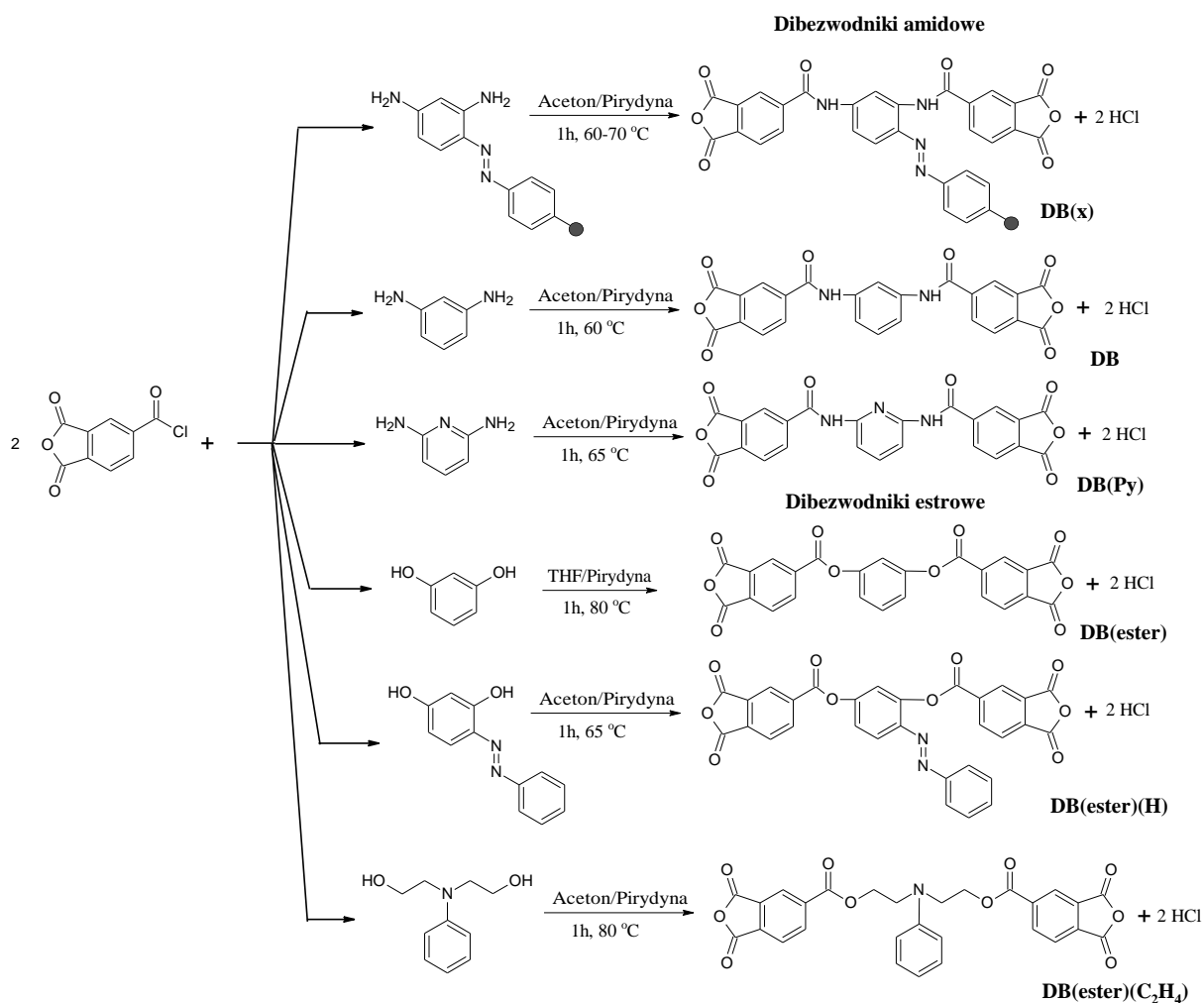
Budowę chemiczną otrzymanych azodiamin i diolu potwierdzono metodami spektroskopowymi ¹H NMR i FTIR oraz analizą elementarną. Na widmach ¹H NMR obserwowano sygnały protonów pierścieni aromatycznych w zakresie 5,85-8,84 ppm. Diaminy charakteryzowały się obecnością sygnałów pochodzących od grup NH₂, w zakresie 5,69-7,05 ppm. Azochromofory z grupami hydroksylowymi wykazywały obecność sygnałów przy 9,65 **DA(OH)**, 10,59 i 12,43 **DIOL(H)** ppm, natomiast **DA(CH₃)** zawierający grupę metylową przy 2,39 ppm. Na widmach absorpcyjnych FTIR obserwowano drgania

charakterystyczne dla wiązania azowego w zakresie 1567-1591 cm^{-1} . Absorpcja przy 3364-3496 cm^{-1} była charakterystyczna dla drgań wiązań w grupie NH_2 azodiamin. Widma chromoforów zawierających grupy hydroksylowe **DA(OH)** i **DIOL(H)** wykazywały pasma absorpcji w zakresie 2996-3358 cm^{-1} . Drgania wiązań C-H w grupie metylowej **DA(CH₃)** obserwowano przy 2900 cm^{-1} , a drgania wiązania C-F w **DA(F)** przy 516 cm^{-1} .

Wybrane właściwości tj. temperatury topnienia, absorpcja w zakresie UV-vis w roztworze *N*-metylopirolidonu (NMP) oraz molowe współczynniki absorpcji zostały zebrane w tabeli na rysunku 28. Azodiaminy i diol charakteryzowały się T_f w zakresie 125-240 °C. Najwyższe temperatury topnienia wykazywały chromofory **DA(OH)** i **DIOL(H)**, zawierające grupy hydroksylowe (odpowiednio 240 i 164 °C), prawdopodobnie ze względu na tworzenie wiązań wodorowych. Wszystkie diaminy charakteryzowały się maksimum pasma absorpcji w zakresie UV-vis przy ok. 444 nm, natomiast diol przy ok. 390 nm. W przypadku azodiamin nie obserwowano wpływu podstawnika w grupie azobenzenowej na położenie λ_{maks} . Wprowadzenie grup hydroksylowych (**DIOL(H)**) w miejsce aminowych, powodowało hipsochromowe przesunięcie λ_{maks} .

4.1.1.3. Dibezwodniki

Kolejną grupą związków syntezowanych w pracy były dwie grupy dibezwodników (DB): sześć dibezwodników amidowych (dibezwodnik 4,4'-(2,4-diamido-4'-metyloazobenzeno)bisftalowy (**DB(CH₃)**), dibezwodnik 4,4'-(2,4-diamido-4'-hydroksyazobenzeno)bisftalowy (**DB(OH)**), bezwodnik 4,4'-(2,4-diamido-azobenzeno)bisftalowy (**DB(H)**), dibezwodnik 4,4'-(2,4-diamido-4'-fluoroazobenzeno)bisftalowy (**DB(F)**), dibezwodnik 1,3-[fenylo-di(benzeno-5-amido-1,2-dicarboksylowy)] (**DB**), dibezwodnik 1,3-[pirydyno-di(benzeno-5-amido-1,2-dicarboksylowy)] **DB(Py)**) oraz trzy dibezwodniki estrowe (dibezwodnik 1,3-[fenylo-di(benzeno-5-estro-1,2-dicarboksylowy)] **DB(ester)**, dibezwodnik 4,4'-(2,4-diestro-azobenzeno)bisftalowy **DB(ester)(H)**, dibezwodnik 2,2-*N*-fenyloetylo-aniliono-di-(4-estro-1,2-dicarboksylowy) **DB(ester)(C₂H₄)**). Budowę chemiczną wraz z wartościami temperatur topnienia oraz właściwościami absorpcyjnymi w zakresie UV-vis przedstawiono na rysunku 29.



Dibezwodnik		T_i [°C]	UV-Vis (NMP, $c=1 \cdot 10^{-5}$ mol/l)	
			$\lambda_{maks.}$ [nm]	ϵ ($\cdot 10^4$) [$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]
DB(CH₃)	CH ₃	190	391	1,53
DB(OH)	OH	335	405	13,4
DB(F)	F	187	416	8,6
DB(H)	H	304	382	3,4
DB	—	101	282	13,1
DB(Py)	—	249	304	24,7
DB(ester)	—	214	289	0,9
DB(ester)(H)	—	238	262; 340; 480	0,2; 0,8; 0,7
DB(ester)(C₂H₄)	—	189	269, 296	3,7; 12,3

Rys. 29. Budowa chemiczna, temperatury topnienia oraz właściwości absorpcyjne w zakresie UV-vis syntezowanych dibezwodników

Dibezwodniki otrzymano w wyniku reakcji kondensacji chlorku kwasu trimelitowego z odpowiednią diaminą (2,4-diamino-4'-metyloazobenzenem, 2,4-diamino-4'-hydroksyazobenzenem, 2,4-diamino-azobenzenem, 2,4-diamino-4'-fluoroazobenzenem, m-fenyldiaminą, 2,6-diaminopirydyną) lub diolem (rezorcyną, 2,4-dihydroksyazobenzenem, i *N,N*-di-(2-hydroksyetylo)aniliną) z dodatkiem pirydyny w tetrahydrofuranie lub acetonie.

Reakcja przebiegała w temperaturze 60-80°C przez 40 min w atmosferze argonu. Związki **DB(H)**, **DIOL(H)**, **DB(F)**, **DB(OH)**, **DB(CH₃)** zawierały w swojej strukturze pochodną azobenzenu z różnymi podstawnikami, czyli atomami wodoru lub fluoru oraz grupami metylową lub hydroksylową, w pozycji *para* w stosunku do wiązania azowego. Struktury otrzymanych dibezwodników zostały przedstawione na rys. 29. Związki **DB(CH₃)**, **DB(ester)** i **DB(ester)(C₂H₄)** zostały wcześniej opisane w literaturze ^[16,147,148], natomiast dibezwodniki **DB**, **DB(OH)**, **DB(H)**, **DB(F)**, **DB(Py)** i **DB(ester)(H)** są nowymi związkami. Dibezwodniki **DB**, **DB(OH)**, **DB(H)**, **DB(F)** opisano w pracach ^[2,73].

Budowę chemiczną otrzymanych dibezwodników potwierdzono metodami spektroskopowymi ¹H NMR i FTIR oraz analizą elementarną. Na widmach ¹H NMR obserwowano sygnały protonów pierścieni aromatycznych w zakresie 6,62-8,89 ppm. Sygnały protonów grup amidowych były obecne w zakresie 10,56-11,37 ppm. Ponadto, na widmach dibezwodników widoczne były singlety protonów: grupy hydroksylowej przy 10,31 ppm (**DB(OH)**) i metylowej przy 2,37 ppm (**DB(CH₃)**) oraz sygnały grup metylenowych w zakresie 3,86-4,51 ppm (**DB(ester)(CH₂)₆**). W widmach absorpcyjnych FTIR obserwowano drgania charakterystyczne dla grupy karbonylowej w pierścieniu dibezwodnika, w zakresie 1699-1858 cm⁻¹. Widma dibezwodników amidowych charakteryzowały się pasmami absorpcji w zakresach 1603-1682 i 3066-3400 cm⁻¹ pochodzącymi odpowiednio, od drgań grupy karbonylowej oraz drgań wiązania N-H w grupie amidowej. Dibezwodniki estrowe wykazywały charakterystyczne pasma absorpcji w zakresie 1706-1740 cm⁻¹, pochodzące od drgań –CO– w grupach estrowych. Związki zawierające w swojej strukturze grupy azobenzenowe, charakteryzowały się pasmami w zakresie 1581-1597 cm⁻¹, pochodzącymi od drgań wiązań azowych. Ponadto, obserwowano pasma absorpcji dla drgań wiązania C–F przy 551 cm⁻¹ (**DB(F)**), pierścienia pirydyny przy 998 cm⁻¹ (**DB(Py)**), grup metylenowych i metylowej w zakresie 2933-3055 cm⁻¹ (**DB(ester)(CH₂)₆**, **DB(CH₃)**) oraz szerokie pasmo przy ok. 3085 cm⁻¹, pochodzące od drgań grupy hydroksylowej (**DB(OH)**).

Wybrane właściwości tj. temperatury topnienia, absorpcja w zakresie UV-vis w roztworze NMP oraz molowe współczynniki absorpcji (ϵ), zostały zebrane w tabeli na rysunku 29. Otrzymane dibezwodniki charakteryzowały się T_t w zakresie 101-335 °C. Najwyższą T_t wykazywał związek **DB(OH)** zawierający podstawnik hydroksylowy w grupie azobenzenowej, prawdopodobnie ze względu na tworzenie wiązań wodorowych. Biorąc pod uwagę wpływ budowy dibezwodnika na wartość temperatury topnienia stwierdzono, że wprowadzenie pierścienia pirydyny powoduje wzrost T_t (**DB(Py)**), w porównaniu

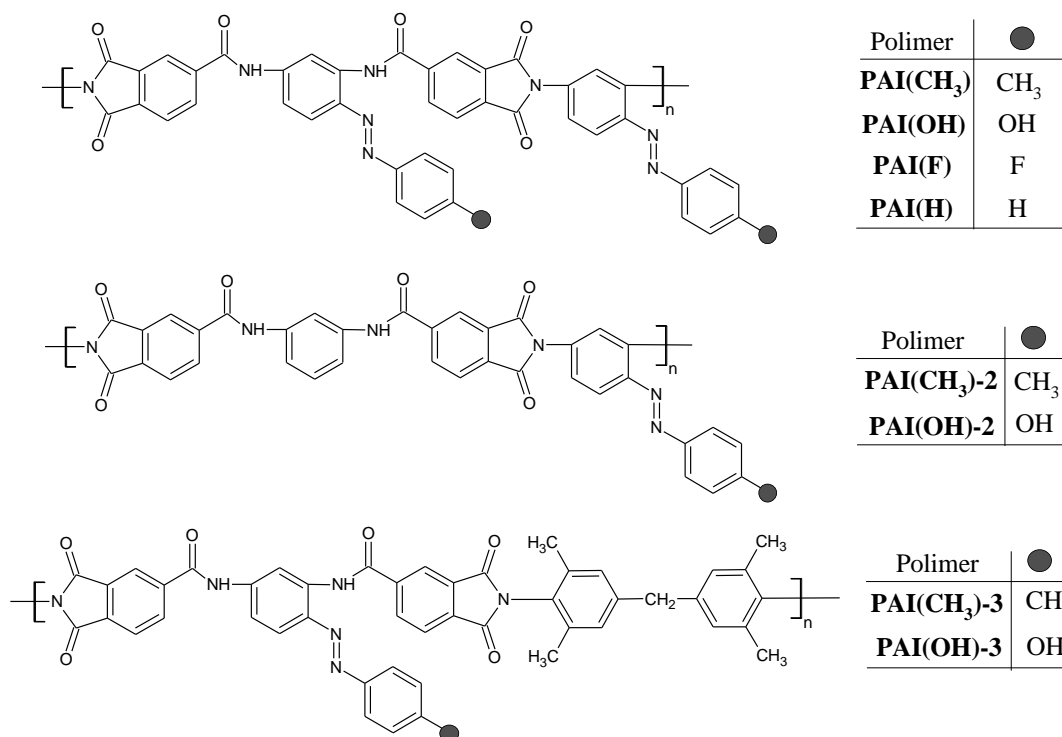
z dibezwodnikami zawierającymi pierścienie fenyłowe (**DB**, **DB(ester)**). Na obniżenie T_g w grupie dibezwodników estrowych, wpływa również obecność alifatycznego łańcucha (**DB(ester)(C₂H₄)**). Dibezwodniki zawierające w swojej strukturze grupy azobenzenowe, wykazywały $\lambda_{maks.}$ w zakresie 382-416 nm, które było przesunięte hipsochromowo nawet o 60 nm, w stosunku do wykorzystanych diamin lub diolu, co jest związane ze zmianą ich otoczenia elektronowego [2,86]. Pozostałe dibezwodniki charakteryzowały się położeniem $\lambda_{maks.}$ w zakresie 269-304 nm. Wśród dibezwodników zawierających ugrupowanie azobenzenowe, **DB(F)** z atomem fluoru wykazywał $\lambda_{maks.}$ najbardziej przesunięte w stronę niższych wartości energii fali. Wprowadzenie grupy estrowej (**DB(ester)**) powodowało zmianę charakteru widma oraz hipsochromowe przesunięcie $\lambda_{maks.}$, w porównaniu z dibezwodnikiem z grupami amidowymi **DB(H)**. Ponadto, obserwowano że obecność pierścienia pirydyny (**DB(Py)**) jest odpowiedzialne za przesunięcie $\lambda_{maks.}$ w kierunku niższych energii fali, w porównaniu z dibezwodnikami z pierścieniem fenyłowym (**DB**, **DB(ester)**).

4.1.2. Azopoliimidy funkcjonalizowane

W ramach pracy doktorskiej zaprojektowano nowe poliamidoimidy i poliestroimidy zawierające kowalencyjnie przyłączone pochodne azobenzenu, gdzie jeden z pierścieni azochromoforu stanowił integralną część łańcucha głównego polimeru. Poliimidy różniły się miejscem przyłączenia azobarwnika (między pierścieniami imidowymi i/lub amidowymi/estrowymi) oraz podstawnikiem w grupie azobenzenowej (atom fluoru i wodoru, grupa metylowa i hydroksylowa).

4.1.2.1. Azopoliamidoimidy funkcjonalizowane

Pierwszą grupą polimerów z kowalencyjnie przyłączonymi azochromoforami były poliamidoimidy (PAI), zawierające pochodne azobenzenu z różnymi podstawnikami w pozycji *para* (rys. 30).



Rys. 30. Budowa chemiczna poliamidoimidów z kowalencyjnie przyłączonymi grupami azobenzenowymi

Poliamidoimidy otrzymano w wyniku wysokotemperaturowej reakcji polikondensacji, równomolowych ilości odpowiednich dibezwodników i diamin. Monomery rozpuszczono w mieszaninie rozpuszczalników (*N*-metylopirolidon i 1,2-dichlorobenzen). Reakcja przebiegała w temp. 175 °C przez 3,5 godz. Poliamidoimidy zawierające dwie grupy azobenzenowe w merze (**PAI(CH₃)**, **PAI(OH)**, **PAI(F)**, **PAI(H)**), otrzymano w wyniku reakcji dibezwodników **DB(CH₃)**, **DB(OH)**, **DB(F)** lub **DB(H)** z odpowiednią azodiaminą (**DA(CH₃)**, **DA(OH)**, **DA(F)** lub **DA(H)**). Polimery **PAI(CH₃)-2** i **PAI(OH)-2** z grupą azobenzenową umieszczoną pomiędzy pierścieniami imidowymi, zostały otrzymane w wyniku reakcji dibezwodnika **DB** z azodiaminami **DA(CH₃)** lub **DA(OH)**. Natomiast poliamidoimidy **PAI(CH₃)-3** i **PAI(OH)-3** zawierające chromofor między grupami amidowymi, otrzymano w reakcji 4,4'-metylenobis(2,6-dimetyloaniliny) z dibezwodnikami **DB(CH₃)** lub **DB(OH)**.

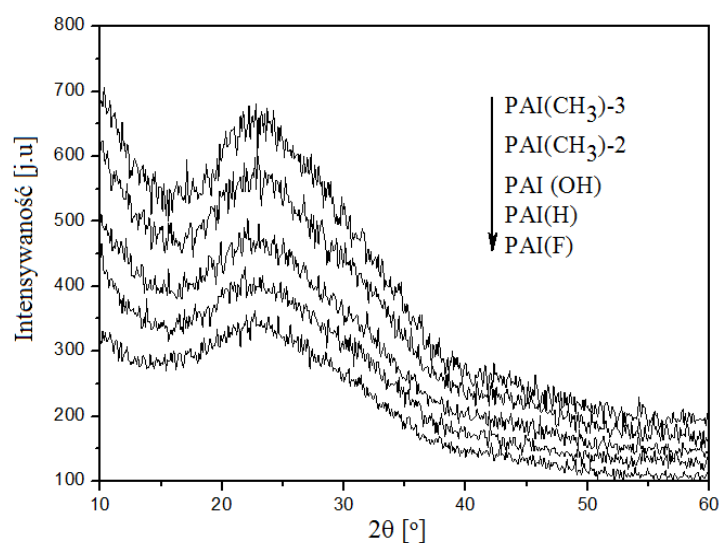
Poliimidy (**PAI(CH₃)**, **PAI(OH)**, **PAI(F)**, **PAI(H)**) zawierające dwie grupy azowe w merze, charakteryzowały się czterema różnymi podstawnikami w grupie azobenzenowej. Poliamidoimidy z azobarwnikami między pierścieniami imidowymi (**PAI(CH₃)-1**, **PAI(CH₃)-2**, **PAI(OH)-1**, **PAI(OH)-2**) lub grupami amidowymi (**PAI(CH₃)-3**, **PAI(OH)-3**), zawierały podstawnik elektrodonorowy (OH) lub elektroakceptorowy (CH₃). Polimery **PAI(CH₃)-1** i **PAI(OH)-1** były nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, dlatego

nie zostały poddane dalszym badaniom. W celu poprawy ich rozpuszczalności do struktur poliamidoimidów **PAI(CH₃)-3** i **PAI(OH)-3**, pomiędzy grupy imidowe wprowadzono pierścienie aromatyczne z podstawnikami metylowymi. Poliamidoimidy **PAI(CH₃)** i **PAI(CH₃)-3** były wcześniej opisane przez promotora niniejszej pracy w publikacjach^[148,149], natomiast pozostałe polimery są nowymi związkami omówionymi w pracach^[2,4].

Budowa chemiczna otrzymanych poliamidoimidów została potwierdzona metodami spektroskopowymi ¹H NMR i FTIR oraz analizą elementarną. Na widmach ¹H NMR obserwowano sygnały od protonów pierścieni aromatycznych w zakresie 6,79-8,92 ppm. Sygnały protonów grup amidowych obserwowano w zakresie 10,71-11,41 ppm. Ponadto, na widmach poliamidoimidów obserwowano singlety protonów grup hydroksylowych w zakresie 10,27-10,61 ppm (**PAI(OH)**, **PAI(OH)-2**, **PAI(OH)-3**) oraz sygnały grup metylowych i metylenowych przy 2,03-3,95 ppm (**PAI(CH₃)**, **PAI(CH₃)-2**, **PAI(CH₃)-3**, **PAI(OH)-3**). W widmach absorpcyjnych FTIR poliamidoimidów widniały pasma absorpcji charakterystyczne dla symetrycznych i niesymetrycznych drgań rozciągających wiązania C=O (w zakresach 1662-1684 cm⁻¹ i 1718-1781 cm⁻¹) oraz pasma pochodzące od drgań deformacyjnych i rozciągających wiązania C-N w pierścieniu imidowym (w zakresach 717-728 cm⁻¹ i 1359-1376 cm⁻¹). Ponadto, pasma absorpcyjne wiązań C=O i N-H w grupie amidowej obserwowano odpowiednio, przy 1662-1684 cm⁻¹ oraz szerokie pasma w zakresie 3060-3489 cm⁻¹. Drgania wiązania azowego były obserwowane przy ok. 1599 cm⁻¹. Polimery zawierające w swojej strukturze grupy metylowe i/lub metylenowe (**PAI(CH₃)**, **PAI(CH₃)-2**, **PAI(CH₃)-3**, **PAI(OH)-3**) wykazywały pasma absorpcji w zakresie 2924-3030 cm⁻¹, charakterystyczne dla drgań wiązań C-H. Polimer **PAI(F)** z atomem fluoru w grupie azobenzenowej charakteryzował się absorpcją przy 529 cm⁻¹, a **PAI(OH)** przy 3070 cm⁻¹ pochodzącą od drgań wiązań grupy hydroksylowej. W przypadku polimerów **PAI(OH)-2** i **PAI(OH)-3**, niemożliwe było określenie położenia pasma absorpcji grup OH, ze względu na tworzenie międzyłańcuchowych wiązań wodorowych w regionie absorpcji tej grupy (co zostało szczegółowo opisane w rozdziale 4.2.1.). Analiza elementarna wykazała różnice między wartościami obliczonymi a uzyskanymi, które maksymalnie wyniosły 3,62% na węgla mogące wynikać z trudności w spalaniu polimerów, ze względu ich wysoką stabilność termiczną.

Materiały dla zastosowań w fotonice winny być amorficzne. Zapewnia to jednorodność optyczną materiału, uniemożliwiając niekorzystne rozpraszanie światła na granicach pomiędzy krystalitami w obszarach uporządkowanych^[74]. Otrzymane poliamidoimidy charakteryzowały się amorficzną strukturą, co potwierdzono badaniami szerokokątowej

dyfrakcji promieni rentgenowskich (WAXS). Dyfraktogramy wybranych polimerów zostały przedstawione na rys. 31.



Rys. 31. Dyfraktogramy rentgenowskie wybranych poliamidoimidów

Na dyfraktogramach obserwowano szerokie halo w zakresie kątowym 15-35° (2θ) oraz brak refleksów braggowskich pochodzących od fazy krystalicznej.

Masy molowe syntezowanych polimerów wyznaczono metodą chromatografii żelowej (SEC) w DMF-ie, z wykorzystaniem standardów polistyrenowych. Wagowo i liczbowo średnie masy molowe (M_w , M_n) poliamidoimidów oraz ich rozrzut (M_w/M_n), zostały zebrane w tabeli 2.

Tabela 2. Średnie masy molowe i rozrzut mas poliamidoimidów

Polimer	$M_w \cdot 10^3$ (g/mol)	$M_n \cdot 10^3$ (g/mol)	M_w/M_n
PAI(H)	14,9	10,3	1,5
PAI(F)	14,0	8,2	1,7
PAI(CH₃) ^[148]	41,2	19,6	2,1
PAI(OH)	17,4	10,9	1,6
PAI(CH₃)-2	1,9	1,1	1,7
PAI(OH)-2	1,9	1,1	1,7
PAI(CH₃)-3	31,2	18,4	1,7
PAI(OH)-3	11,4	5,6	2,0

Poliamidoimidy charakteryzowały się niskimi wartościami mas molowych, w zakresie $M_w=1,9-41,2 \cdot 10^3$ i $M_n=1,1-19,6 \cdot 10^3$ g/mol, co świadczy o ich oligomerycznej naturze. Najniższe wartości uzyskano dla polimerów **PAI(CH₃)-2** i **PAI(OH)-2** otrzymanych

z dibezwodnika **DB**, co może świadczyć o małej reaktywności związku. Poliamidoimidy charakteryzowały się stosunkowo niskimi wartościami M_w/M_n (1,5-2,1). Należy zaznaczyć, że wyznaczone masy molowe mają znaczenie jedynie pogładowe, gdyż obarczone są znacznym błędem, ze względu na zastosowanie polistyrenu jako wzorca kalibracyjnego [30]. Pomimo niskich mas molowych, poliamidoimidy wykazywały dobre właściwości warstwowotwórcze. Z doniesień literaturowych wynika, że masy molowe polimerów dla zastosowań w fotonice nie powinny być zbyt wysokie [18,43,50,149], gdyż mogą utrudniać fotoindukowane procesy na skutek skłębienia łańcuchów polimerowych.

Rozpuszczalność poliamidoimidów badano w pięciu rozpuszczalnikach organicznych, a wyniki zebrano w tabeli 3.

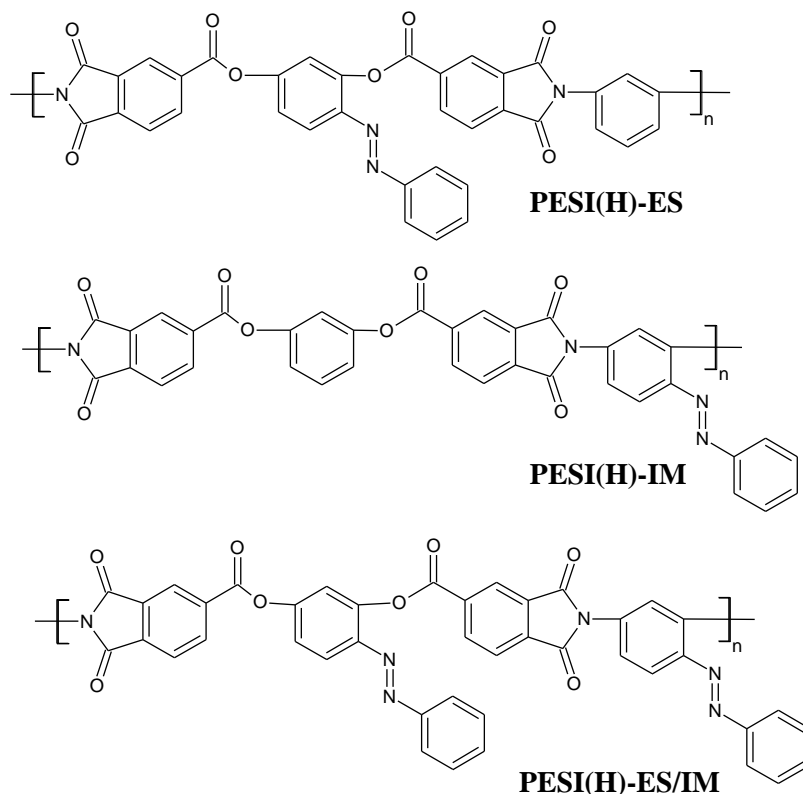
Tabela 3. Rozpuszczalność poliamidoimidów w wybranych rozpuszczalnikach organicznych

Polimer	NMP	DMSO	THF	CHCl ₃	cykloheksanon
PAI(H)	+	+	±	±	±
PAI(F)	+	+	±	±	±
PAI(CH₃)	+	+	±	–	nb
PAI(OH)	+	+	±	±	±
PAI(CH₃)-2	+	+	–	–	±
PAI(OH)-2	+	+	–	–	±
PAI(CH₃)-3	+	+	±	±	+
PAI(OH)-3	+	+	+	±	+
2 mg polimeru w 1ml rozpuszczalnika Symbole: + rozpuszczalny; ± częściowo rozpuszczalny w temp. wrzenia; – nierozpuszczalny, nb – nie badano Rozpuszczalniki: (NMP) <i>N</i> -metylopirolidon, (DMSO) dimetylosulfotlenek, (THF) tetrahydrofuran.					

Poliamidoimidy wykazywały dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach protonowych (NMP, DMSO). Znaczący wpływ na rozpuszczalność w pozostałych rozpuszczalnikach miała budowa chemiczna polimerów. Stwierdzono, że polimery zawierające dwa ugrupowania azowe w merze lub pierścienie aromatyczne z grupami metylowymi, wykazywały lepszą rozpuszczalność niż polimery **PAI(CH₃)-2** i **PAI(OH)-2**, zawierające jedną grupę azobenzenową między pierścieniami imidowymi. Może to być spowodowane rozsunięciem łańcuchów polimerowych i zmniejszeniem oddziaływań międzyłańcuchowych. Słaba rozpuszczalność polimerów **PAI(CH₃)-2** i **PAI(OH)-2** najprawdopodobniej była związana z wytworzeniem międzyłańcuchowych wiązań wodorowych (N–H⁺...O=C), wynikających z braku azobarwnika między grupami amidowymi. Nie obserwowano wpływu podstawnika w grupie azobenzenowej na rozpuszczalność.

4.1.2.2. Azopoliestroimidy funkcjonalizowane

Badanie wpływu budowy łańcucha głównego polimeru było możliwe dzięki zaprojektowaniu drugiej grupy azopolimerów, czyli poliestroimidów (PESI). Pierwsza seria otrzymanych poliestroimidów była analogami wcześniej otrzymanych poliamidoimidów, gdzie miejsce grup amidowych zajęły grupy estrowe (rys. 32).

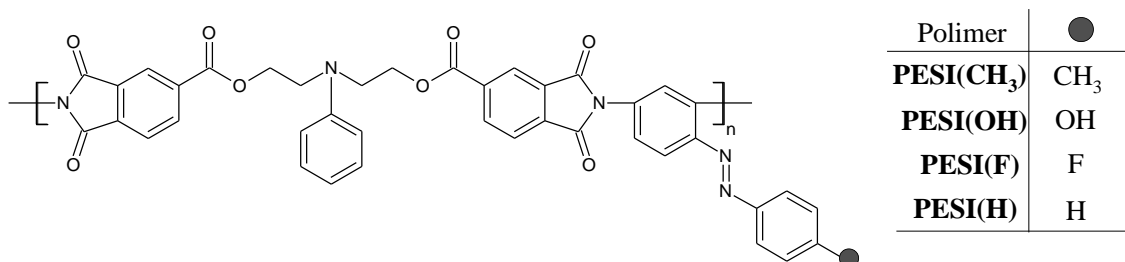


Rys. 32. Budowa chemiczna poliestroimidów

Wprowadzenie grup estrowych do łańcucha głównego polimeru, miało na celu poprawę rozpuszczalności, w porównaniu z otrzymanymi wcześniej poliamidoimidami i uniemożliwienie tworzenia międzyłańcuchowych wiązań wodorowych. Zaprojektowane polimery zawierały pochodną azobenzenu między grupami estrowymi i/lub imidowymi, co umożliwiło badanie wpływu miejsca przyłączenia azochromoforu na właściwości fizykochemiczne.

Druga seria poliestroimidów zawierała wiązanie estrowe oraz grupę *N*-fenylodietylaminową, które miały na celu poprawę rozpuszczalności w porównaniu

z wcześniej otrzymanymi poliimidami. Poliestroimidy PESI(X) zawierały pochodne azobenzenu przyłączone między pierścieniami imidowymi (rys. 33).



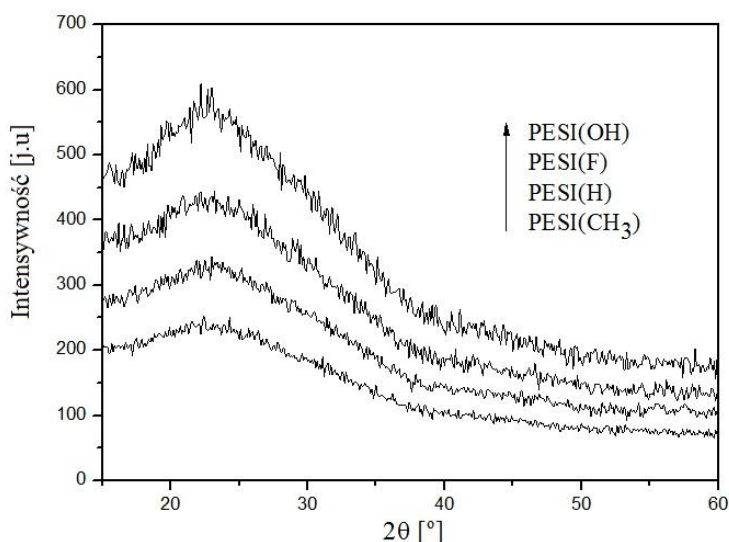
Rys. 33. Budowa chemiczna poliestroimidów z różnymi podstawnikami w grupie azobenzenowej

Poliestroimidy z pierścieniami fenyłowymi połączonymi przez grupy estrowe, otrzymano metodą dwuetapową. Na pierwszym etapie syntezowano poliamidokwasy w wyniku niskotemperaturowej reakcji polikondensacji dibezwodnika **DB(ester)** lub **DB(ester)(H)** z diamina **DA(H)** lub m-fenyleneodiaminą. Otrzymane poliamidokwasy konwertowano do poliimidów w wyniku reakcji termicznej dehydratacji, poprzez wygrzewanie poliamidokwasów w piecyku próżniowym. Warunki wygrzewania zostały ustalone na podstawie termogramów DSC poliamidokwasów. Temperatury imidyzacji, czyli temperatura w której dochodzi do zamknięcia pierścienia imidowego poliamidokwasów, mieściła się w zakresie 145-260 °C. Poliestroimidy z grupą *N*-fenylodietylaminową między wiązaniami estrowymi, otrzymano w wyniku wysokotemperaturowej reakcji polikondensacji dibezwodnika **DB(ester)(C₂H₄)** i azodiamin **DA(CH₃)**, **DA(OH)**, **DA(F)** lub **DA(H)**. Polimer **PESI(H)** został wcześniej opisany w pracach ^[27,71], natomiast pozostałe polimery są nowymi związkami. **PESI(OH)**, **PESI(CH₃)** i **PESI(F)** zostały omówione w publikacji ^[1].

Budowę chemiczną poliestroimidów potwierdziły metody spektroskopowe ¹H NMR i FTIR oraz analizą elementarną. Na widmach ¹H NMR obserwowano sygnały protonów pierścieni aromatycznych w zakresie 6,79-8,92 ppm. Widma poliestroimidów zawierających alifatyczny łańcuch (**PESI(CH₃)**, **PESI(OH)**, **PESI(F)**, **PESI(H)**), charakteryzowały się obecnością sygnałów przy ok. 3,88 i 4,52 ppm. Ponadto, na widmach poliestroimidów obserwowano singlety protonów grupy hydroksylowej przy 10,31 ppm (**PESI(OH)**) oraz grupy metylowej przy 1,38 ppm (**PESI(CH₃)**). W widmach absorpcyjnych FTIR poliestroimidów obserwowano pasma absorpcji charakterystyczne dla symetrycznych i niesymetrycznych drgań rozciągających wiązania C=O (przy ok. 1722 cm⁻¹ i 1783 cm⁻¹) oraz pasma pochodzące od drgań deformacyjnych i rozciągających wiązania C-N

(przy ok. 725 cm^{-1} i 1360 cm^{-1}) w pierścieniu imidowym. Drgania wiązania azowego obserwowane były przy ok. 1597 cm^{-1} . Pasma absorpcji w zakresie $2952\text{--}3070\text{ cm}^{-1}$ w poliestroimidach **PESI(CH₃)**, **PESI(OH)**, **PESI(F)** i **PESI(H)** pochodziły od drgań C-H grup metylenowych i/lub grupy metylowej. Ponadto, polimer **PESI(F)** zawierający atom fluoru w grupie azobenzenowej wykazywał pasmo absorpcji przy 531 cm^{-1} , a **PESI(OH)** absorpcję przy 3440 cm^{-1} pochodzącą od drgań wiązania grupy hydroksylowej. Analiza elementarna wykazała zbliżone różnice między wartościami obliczonymi a uzyskanymi, podobnie jak w przypadku poliamidoimidów.

Otrzymane poliestroimidy, podobnie jak poliamidoimidy charakteryzowały się amorficzną strukturą. Dyfraktogramy wybranych polimerów zostały przedstawione na rys. 34.



Rys. 34. Dyfraktogramy rentgenowskie wybranych poliestroimidów

Otrzymane dyfraktogramy charakteryzowały się szerokim halo w zakresie kątowym $15\text{--}35^\circ$ (2θ) oraz brak refleksów braggowskich pochodzących od fazy krystalicznej.

Wagowo i liczbowo średnie masy molowe poliestroimidów oraz ich rozrzut zostały zebrane w tabeli 4.

Tabela 4. Średnie masy molowe i rozrzut mas poliestroimidów

Polimer	$M_w \cdot 10^3$ (g/mol)	$M_n \cdot 10^3$ (g/mol)	M_w/M_n
PESI(CH₃)	3,9	1,9	2,0
PESI(OH)	3,2	1,9	1,6
PESI(F)	3,9	1,9	2,0
PESI(H)	3,1	2,4	1,3
PESI(H)-ES	1,4	0,7	1,9
PESI(H)-ES/IM	1,1	0,7	1,8

Poliestroimidy z ugrupowaniem *N*-fenylodietylaminowym wykazywały zbliżone i niskie masy molowe w zakresach $M_w = 3,1-3,9 \cdot 10^3$ i $M_n = 1,9-2,4 \cdot 10^3$ g/mol, podobnie jak poliestroimidy z pierścieniem fenyłowym między wiązaniami estrowymi $M_w = 1,1-1,4 \cdot 10^3$ i $M_n = 0,3-0,7 \cdot 10^3$ g/mol. Otrzymane poliestroimidy wykazywały bardzo niski rozrzut mas molowych w zakresie 1,3-2,0. W przypadku **PESI(H)-IM** masy molowe mieściły się poza zakresem mas standardów polistyrenowych użytych w pomiarze, dlatego niemożliwe było obliczenie ich wartości ($M_n < 0,3 \cdot 10^3$ g/mol). Pomimo niskich mas molowych poliestroimidy wykazywały znacznie lepsze właściwości warstwowotwórcze niż poliamidoimidy, co wynika przypuszczalnie z ich lepszej rozpuszczalności.

Poliestroimidy charakteryzowały się bardzo dobrą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach protonowych (NMP, DMSO) oraz były rozpuszczalne, bądź częściowo rozpuszczalne w THF-ie, chloroformie i cykloheksanonie (tabela 5).

Tabela 5. Rozpuszczalność poliestroimidów w wybranych rozpuszczalnikach organicznych

Polimer	NMP	DMSO	THF	CHCl ₃	cykloheksanon
PESI(CH₃)	+	+	+	+	±
PESI(OH)	+	+	±	±	±
PESI(F)	+	+	+	+	+
PESI(H)	+	+	+	±	+
PESI(H)-ES	+	+	±	±	±
PESI(H)-IM	+	+	±	±	±
PESI(H)-ES/IM	+	+	+	±	±
2 mg polimeru w 1ml rozpuszczalnika Symbole: + rozpuszczalny; ± częściowo rozpuszczalny; – nierozpuszczalny Rozpuszczalniki: (NMP) <i>N</i> -metylopirolidon, (DMSO) dimetylosulfotlenek, (THF) tetrahydrofuran.					

Analizując wpływ podstawnika w grupie azobenzenowej stwierdzono, że polimer **PESI(F)** wykazywał najlepszą rozpuszczalność, będąc rozpuszczalnym we wszystkich rozpuszczalnikach, natomiast polimer **PESI(OH)** rozpuszczał się częściowo w THF-ie, chloroformie i cykloheksanonie. Poprawa rozpuszczalności poliestroimidów w porównaniu z poliamidoimidami wynikała prawdopodobnie z obecności alifatycznego łańcucha lub grupy estrowej w strukturze polimerów. Wprowadzenie grup estrowych do łańcucha głównego polimeru miało na celu uniemożliwienie tworzenia międzyłańcuchowych wiązań wodorowych $N-H \cdots O=C$, które najprawdopodobniej były odpowiedzialne za słabą rozpuszczalność PAI. Wprowadzenie grupy *N*-fenylodietylaminowej do struktury polimerów powoduje zmniejszenie upakowania pierścieni aromatycznych, a zarazem zmniejszenie sztywności łańcucha polimerowego. Zabieg ten ma na celu poprawę rozpuszczalności

polimerów, co zastosowano przy projektowaniu azopolimerów opisanych w literaturze [150]. Należy zauważyć, że na rozpuszczalność w dużej mierze wpływa masa molowa polimeru. Dlatego, lepsza rozpuszczalność PESI może być również związana z niższymi wartościami mas molowych ($M_w = 3,1-3,9 \cdot 10^3$ g/mol), w porównaniu z PAI ($M_w = 1,9-41,2 \cdot 10^3$ g/mol). Jedynie dla polimerów **PESI(OH)** i **PAI(OH)** o zbliżonych masach molowych, możliwe było bezpośrednie stwierdzenie poprawy rozpuszczalności, po wprowadzeniu alifatycznego łańcucha do struktury polimeru. W przypadku poliestroimidów zawierających azobarwnik między grupą estrową i/lub imidową (**PESI(H)-ES/IM**, **PESI(H)-ES**) nie obserwowano zauważalnej poprawy rozpuszczalności, w porównaniu z ich poliamidoimidowymi odpowiednikami (**PAI(H)**, **PAI(OH)-3**, **PAI(CH₃)-3**). Wprowadzenie wiązania estrowego mogło wpłynąć na ograniczenie tworzenia międzyłańcuchowych wiązań wodorowych, gdyż w przypadku polimeru zawierającego pochodną azobenzenu pomiędzy grupami estrowymi (**PESI(H)-ES**), stwierdzono poprawę rozpuszczalności w THF-ie i chloroformie, w porównaniu z poliamidoimidami **PAI(OH)-2** i **PAI(CH₃)-2**.

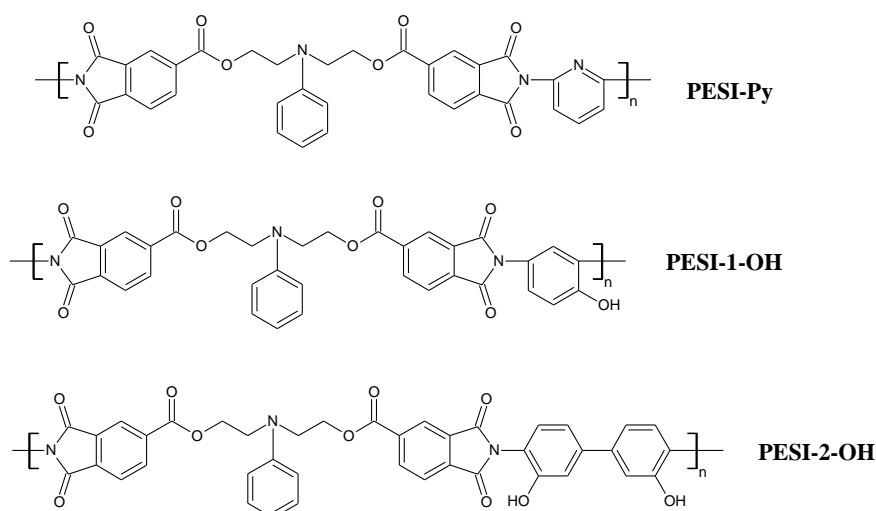
4.1.3. Otrzymywanie i charakterystyka układów „gość-gospodarz”

W ramach pracy zaprojektowano dwie grupy matryc polimerowych tj. poliamidoimidowych i poliestroimidowych, które posłużyły do otrzymania układów typu „gość-gospodarz”, o różnej zawartości azochromoforu. Niekowalencyjne wprowadzenie azobarwnika do struktury polimeru, umożliwiło porównanie wybranych właściwości fizykochemicznych, w tym fotoindukowanej dwójłomności, z azopoliimidami funkcjonalizowanymi.

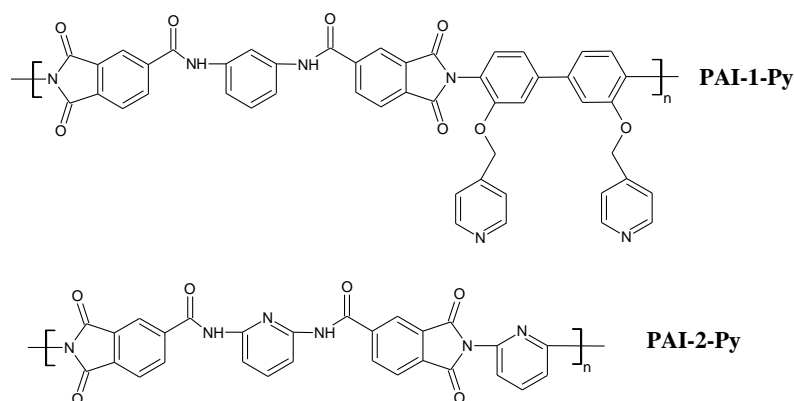
4.1.3.1. Matryce poliimidowe

W celu otrzymania układów typu „gość-gospodarz”, na pierwszym etapie syntezowano matryce poliestroimidowe i poliamidoimidowe. Budowę chemiczną poliimidów przedstawiono na rysunku 35.

Matryce poliestroimidowe



Matryce poliamidoimidowe

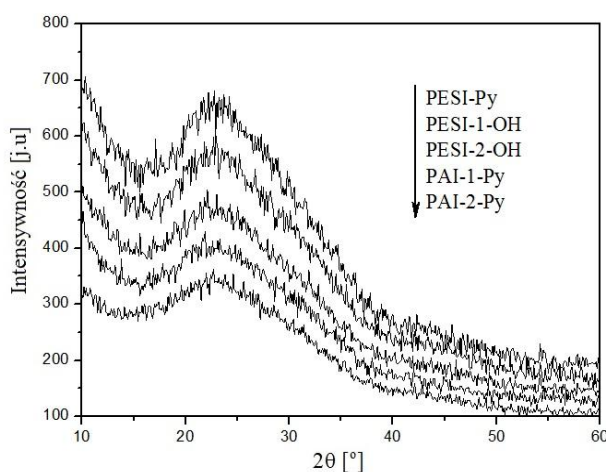


Rys. 35. Budowa chemiczna matryc poliimidowych

Matryce poliimidowe otrzymano w wyniku wysokotemperaturowej reakcji polikondensacji dibezwodników **DB(ester)(C₂H₄)**, **DB** i **DB(Py)** z diaminami zawierającymi grupy hydroksylowe (4,4'-diamino[1,1'-bifenylo]-3,3'-diol, dichlorowodorek 2,4-diaminofenolu) lub pierścień pirydyny (2,6-diaminopirydyna, 3,3'-bis[(piryd-4-yl)metoksy][1,1'-bisfenylo]-4,4'-diamina). Matryce poliestroimidowe zawierały w łańcuchu głównym grupy hydroksylowe lub pierścień pirydyny, zdolne do wytworzenia wiązań wodorowych z azobarwnikiem. Natomiast w budowie chemicznej matryc poliamidoimidowych, były obecne pierścienie pirydyny w łańcuchu głównym polimeru lub jako ugrupowania boczne. Matrycę polihydroksyimidową **PESI-1-OH** opisano wcześniej w pracy ^[16], natomiast pozostałe poliimidy są nowymi związkami. Poliimidy **PESI-Py** i **PESI-2-OH** omówiono w publikacji ^[5].

Budowę chemiczną otrzymanych matryc potwierdzono metodami spektroskopowymi ^1H NMR i FTIR oraz analizą elementarną. Na widmach ^1H NMR obserwowano sygnały protonów pierścieni aromatycznych w zakresie 6,74-8,72 ppm oraz sygnały protonów grup metylenowych przy ok. 3,90, 4,52 i 5,28-5,34 ppm. Ponadto, na widmach poliestroimidów **PESI-1-OH** i **PESI-2-OH** obserwowano singlety protonów grup hydroksylowych przy 10,09 i 10,31 ppm. Natomiast na widmach matryc poliamidoimidowych widniały sygnały pochodzące do protonów grup amidowych przy 10,72, 11,09 i 11,53 ppm. W widmach absorpcyjnych FTIR matryc poliimidowych obserwowano pasma absorpcji charakterystyczne dla symetrycznych i niesymetrycznych drgań rozciągających wiązania C=O w granicach 1728-1718 i 1791-1776 cm^{-1} oraz pasma pochodzące od drgań deformacyjnych i rozciągających wiązania C-N w pierścieniu imidowym, odpowiednio przy 723 i w zakresie 1354-1373 cm^{-1} . Pasma absorpcji drgań C-H grup metylenowych obserwowano w zakresie 2862-3070 cm^{-1} . Ponadto, widma FTIR polimerów **PESI-1-OH** i **PESI-2-OH** zawierających grupy hydroksylowe, charakteryzowały się szerokim pasmem absorpcji w zakresie 3142-3642 cm^{-1} , pochodzącym od drgań grup hydroksylowych. Polimery **PESI-Py**, **PAI-1-Py** i **PAI-2-Py** z pierścieniami pirydyny wykazywały charakterystyczne pasma absorpcji w zakresie 994-1000 cm^{-1} . Analiza elementarna wykazała różnice między wartościami obliczonymi a uzyskanymi, które wynosiły maksymalnie 1,49% na węglu.

Otrzymane matryce poliamidowe charakteryzowały się amorficzną strukturą, co potwierdzono za pomocą dyfrakcji promieni rentgenowskich (rys. 36).



Rys. 36. Dyfraktogramy rentgenowskie wybranych matryc poliimidowych

Na dyfraktogramach obserwowano szerokie halo w zakresie kątowym 15-38° (2θ) oraz brak refleksów braggowskich pochodzących od fazy krystalicznej, co potwierdza amorficzną strukturę matryc poliimidowych.

Wagowo i liczbowo średnie masy molowe oraz stosunek M_w/M_n matryc zostały zebrane w tabeli 6.

Tabela 6. Średnie masy molowe i rozrzut mas matryc poliimidowych

Polimer	$M_w \cdot 10^3$ (g/mol)	$M_n \cdot 10^3$ (g/mol)	M_w/M_n
PESI-1-OH	5,5	3,2	1,7
PESI-2-OH	3,1	2,4	1,5
PESI-Py	5,7	3,4	1,7
PAI-1-Py	2,8	1,7	1,6
PAI-2-Py	1,0	0,6	1,7

Poliimidowe matryce charakteryzowały się zbliżonymi i masami molowymi w zakresach $M_w = 1,0\text{--}5,7 \cdot 10^3$ i $M_n = 0,6\text{--}3,4 \cdot 10^3$ g/mol oraz niskim ich rozrzutem ok. 1,7. Najniższe masy molowe odnotowano dla poliamidoimidu z pierścieniami pirydyny w łańcuchu głównym.

Wszystkie matryce polimerowe wykazywały dobrą rozpuszczalność NMP i DMSO (tabela 7).

Tabela 7. Rozpuszczalność matryc poliimidowych w wybranych rozpuszczalnikach organicznych

Polimer	NMP	DMSO	THF	CHCl_3	cykloheksanon
PESI-1-OH	+	+	+	–	+
PESI-2-OH	+	+	+	–	±
PESI-Py	+	+	±	+	+
PAI-1-Py	+	+	–	–	–
PAI-2-Py	+	+	–	–	±
2 mg polimeru w 1ml rozpuszczalnika Symbole: + rozpuszczalny; ± częściowo rozpuszczalny; – nierozpuszczalny po podgrzaniu Rozpuszczalniki: (NMP) <i>N</i> -metylopirolidon, (DMSO) dimetylosulfotlenek, (THF) tetrahydrofuran.					

Porównując rozpuszczalność matryc poliestroimidowych **PESI-1-OH**, **PESI-Py** o zbliżonych masach molowych stwierdzono, że obecność pierścienia pirydyny poprawia rozpuszczalność w chloroformie, w porównaniu z poliestroimidami zawierającymi grupy hydroksylowe. Słabsza rozpuszczalność matryc polihydroksyimidowych może być związana z tworzeniem wewnątrzłańcuchowych wiązań wodorowych $\text{O-H} \cdots \text{O}=\text{C}$ w grupie imidowej, które usztywniają łańcuch polimerowy (tworzenie wiązań wodorowych szerzej omówiono w rozdziale 4.2.2). Matryce poliamidoimidowe wykazywały znacznie gorszą rozpuszczalność niż matryce poliestroimidowe, będące nierozpuszczalne w THF-ie, chloroformie i cykloheksanone (prócz **PESI-2-Py**, który był częściowo rozpuszczalny w cykloheksanone). Słabsza rozpuszczalność matryc poliamidoimidowych

najprawdopodobniej była spowodowana tworzeniem międzyłańcuchowych wiązań wodorowych $N-H\cdots O=C$ (rozdział 4.2.2).

4.1.3.2. Układy „gość-gospodarz”

Kolejnym etapem było przygotowanie układów typu „gość-gospodarz” z wcześniej otrzymanych matryc poliimidowych oraz azochromoforów będących pochodnymi azobenzenu lub azopirydyny. Budowa chemiczna wykorzystanych azobarwników i ich zawartość w układach przedstawiono na rysunku 37.

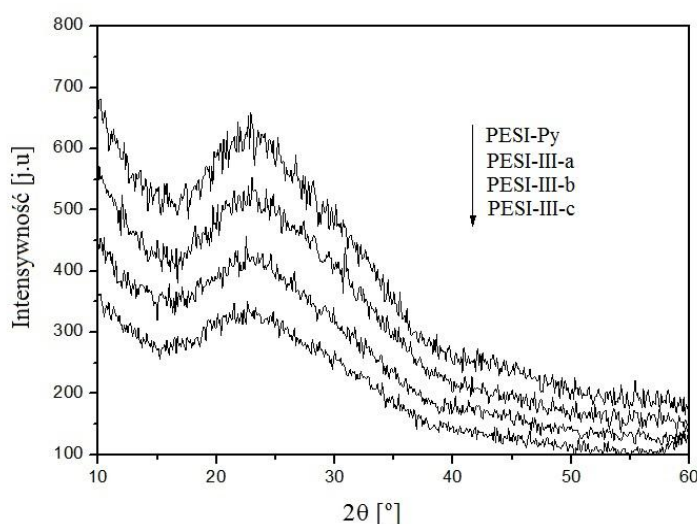
Polimer	Matryca polimerowa	Chromofor	Stosunek molowy matryca : chromofor	Zawartość chromoforu (% wag)
PESI-I-a	PESI-Py	Az(CH ₃)	1 : 1	26
PESI-I-b			1 : 0,75	21
PESI-I-c			1 : 0,5	15
PESI-II-a	PESI-Py	Az(F)	1 : 1	19
PESI-II-b			1 : 0,75	15
PESI-II-c			1 : 0,5	11
PESI-III-a	PESI-Py	AzPy(OH)	1 : 1	33
PESI-III-b			1 : 0,75	27
PESI-III-c			1 : 0,5	20
PESI-IV-a	PESI-1-OH	AzPy(F)	1 : 1	24
PESI-IV-b			1 : 0,75	19
PESI-IV-c			1 : 0,5	13
PESI-V-a	PESI-2-OH	AzPy(F)	1 : 1,5	29
PESI-V-b			1 : 1	22
PESI-V-c			1 : 0,5	12
PAI-I-a	PAI-1-Py	Az(CH ₃)	1 : 2	34
PAI-I-b			1 : 1,5	28
PAI-I-c			1 : 1	21
PAI-II-a	PAI-2-Py	Az(CH ₃)	1 : 2	45
PAI-II-b			1 : 1,5	38
PAI-II-c			1 : 1	29
PAI-III-a	PAI-2-Py	Az(OH)	1 : 2	53
PAI-III-b			1 : 1,5	46
PAI-III-c			1 : 1	36

Rys. 37. Budowa chemiczna azobarwników oraz ich zawartość w układach zawierających niekowalencyjnie przyłączony azochromofor

Polimery typu „gość gospodarz” otrzymano poprzez zmieszanie polimerowej matrycy i azobarwnika w stosunkach molowych (matryca–chromofor) 1:2; 1:1,5; 1:1; 1:0,75; 1:0,5

w NMP (rys. 37). Zawartość barwnika w układzie była podyktowana liczbą grup funkcyjnych w merze polimeru, zdolnych do wytworzenia wiązań wodorowych. Barwniki **Az(CH₃)** i **Az(F)** zawierające grupę hydroksylową bezpośrednio przyłączoną do pierścienia fenyłowego i azochromofory **AzPy(OH)**, **Az(OH)**, w których grupa hydroksylowa była umieszczona na końcu alifatycznego łańcucha, połączono z matrycami polimerowymi zawierającymi pierścień pirydyny **PESI(Py)**, **PAI-1-Py** lub **PAI-2-Py**, tworząc nowe azopoliimidy **PESI-I**, **PESI-II**, **PESI-III**, **PAI-I**, **PAI-II**, **PAI-III**. Natomiast azochromofor **AzPy(F)** posłużył do utworzenia azopolimerów (**PESI-IV**, **PESI-V**) z matrycami zawierającymi grupy hydroksylowe **PESI-1-OH** i **PESI-2-OH**. Zawartość azochromoforu w układach mieściła się w zakresie 10-46 % wag. Polimery **PESI-I-a**, **PESI-II-a** i **PAI-II-a** można traktować, jako odpowiedniki polimerów **PESI(CH₃)**, **PESI(F)** i **PAI(CH₃)** zawierających kowalencyjnie przyłączone pochodne azobenzenu. W pracy otrzymano również polimery z serii **PESI-V** i **PAI-III** o maksymalnej zawartości barwnika w stosunku molowym 1:2, jednak uzyskane warstwy były słabej jakości, dlatego nie zostały poddane dalszym badaniom. Przygotowane azopoliimidy typu „gość-gospodarz” są nowymi polimerami niebadanymi dotąd w literaturze. Grupa poliestroimidów została opisana w pracy [5].

Otrzymane azopoliimidy zawierające niekowalencyjnie przyłączone cząsteczki azobarwnika, podobnie jak matryce polimerowe charakteryzowały się amorficzną strukturą, co przedstawiają dyfraktogramy rentgenowskie na rysunku 38.

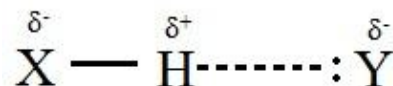


Rys. 38. Dyfraktogramy rentgenowskie wybranych azopoliimidów typu „gość-gospodarz”

Na dyfraktogramach obserwowano szerokie pasmo dyfrakcji z położeniem kątowym w zakresie 15-39° (2θ).

4.2. Badania obecności wiązań wodorowych

Wiązania wodorowe stanowią ważną grupę niekowalencyjnych oddziaływań, odpowiedzialnych m.in. za wysoką temperaturę wrzenia wody, tworzenie przestrzennych struktur białek, kwasów nukleinowych, właściwości poliamidów oraz obszernej grupy związków biologicznych ^[151].



Rys. 39. Schemat tworzenia wiązania wodorowego

Tworzenie wiązania wodorowego jest rezultatem występowania oddziaływania atomu wodoru, z atomem cząsteczki o dużej gęstości elektronowej δ^- . Atom wodoru w wyniku polaryzacji kowalencyjnego wiązania X–H zyskuje częściowy ładunek dodatki δ^+ , dzięki czemu siłami kulombowskimi przyciąga grupę protonoakceptorową innej cząsteczki (rys. 39) ^[136]. Tworzeniu wiązań wodorowych sprzyja silnie elektroujemny charakter atomów X i Y i małe promienie kowalencyjne w porównaniu z wodorem. Atomy posiadające wolne pary elektronowe zdolne do oddziaływania z wodorem to O, S, N, chlorowce, jony, jak również wiązania wielokrotne i pierścienie aromatyczne zawierające elektrony π oraz azot w pierścieniu pirydyny ^[17]. Natomiast donorami protonów mogą być takie grupy jak –NH, –SH, –OH, –CH, –COOH ^[59].

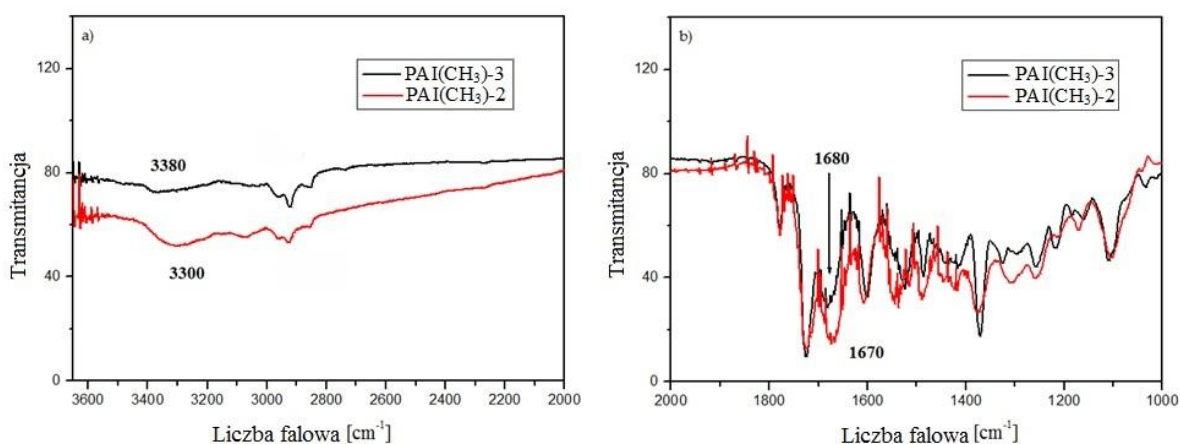
Jak zostanie wykazane w kolejnych rozdziałach, wiązania wodorowe mogą wpływać na wiele właściwości fizykochemicznych także azopolimerów tj. temperatury zeszklenia, rozpuszczalność, właściwości absorpcyjne w zakresie UV-vis, jak również na wartość i stabilność fotoindukowanej dwójłomności. Dlatego istotne jest określenie wpływu budowy otrzymanych poliimidów, na możliwość tworzenia wiązań wodorowych.

4.2.1. Wiązania wodorowe w azopoliamidoimidach funkcjonalizowanych

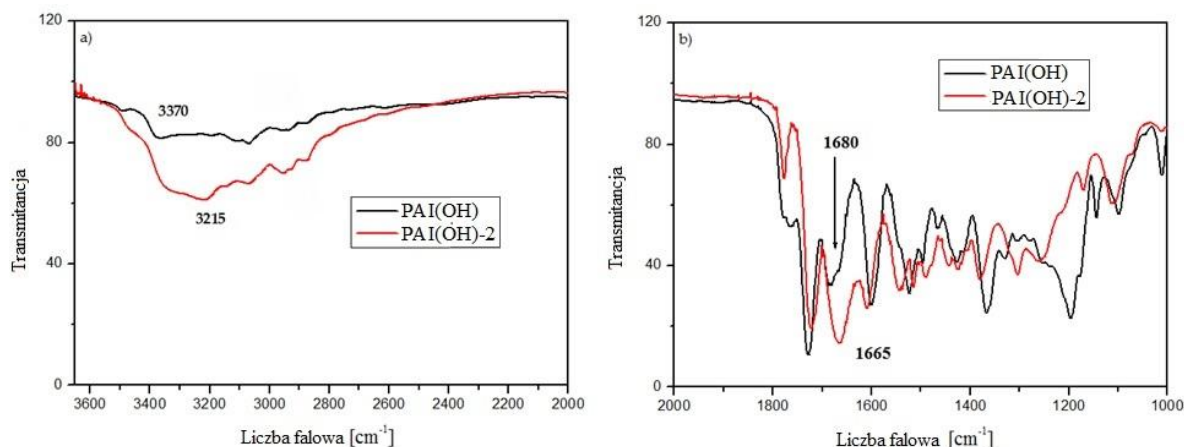
Tworzenie międzyłańcuchowych wiązań wodorowych zostało opisane wcześniej w poliamidach ^[152,153], jednak jak dotąd nie badano tego typu oddziaływań w polimerach zawierających kowalencyjnie przyłączoną pochodną azobenzenu. W celu zbadania efektu

tworzenia międzylańcuchowych wiązań wodorowych w azopoliamidoimidach, jako potencjalnego czynnika strukturalnego mogącego tłumić odpowiedź optyczną, posłużono się metodami spektroskopowymi ^1H NMR i FTIR. Do badań wytypowano sześć poliamidoimidów różniących się podstawnikiem w grupie azobenzenowej oraz liczbą i miejscem przyłączenia ugrupowań azowych w merze polimeru. Poliamidoimidy **PAI(CH₃)** i **PAI(OH)** zawierały dwie grupy azobenzenowe w jednostce powtarzalnej, **PAI(OH)-2** i **PAI(CH₃)-2** charakteryzowały się obecnością azobarwnika między pierścieniami imidowymi, a **PAI(OH)-3** i **PAI(CH₃)-3** pomiędzy grupami amidowymi. W widmach FTIR analizowano zakres widmowy $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ i $2300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, czyli obszary charakterystyczne dla występowania wiązań wodorowych między grupami amidowymi.

Rysunki 40 i 41 przedstawiają widma FTIR azopoliimidów w zakresie pasm absorpcji drgań wiązań N-H, C-H, C=O, drgań w pierścieniach aromatycznych, jak również pasma absorpcji związanego z wytworzeniem wiązań wodorowych [142,152,153]. Na widmach **PAI(CH₃)-3** z ugrupowaniem azobenzenowym pomiędzy wiązaniami amidowymi i **PAI(OH)** z dwoma barwnikami w merze, obserwowano pasma absorpcji drgań wiązania N-H w grupie amidowej przy ok. 3370 cm^{-1} . W przypadku polimerów **PAI(CH₃)-2** i **PAI(OH)-2** zawierających azobarwniki wyłącznie między pierścieniami imidowymi, pasma absorpcji drgań wiązania N-H w grupie amidowej były znacznie bardziej intensywne, szerokie i przesunięte w stronę mniejszych częstotliwości (rys. 40a i 41a).



Rys. 40. Widma FTIR **PAI(CH₃)-2** i **PAI(CH₃)-3** w zakresach (a) $2000\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$ i (b) $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$

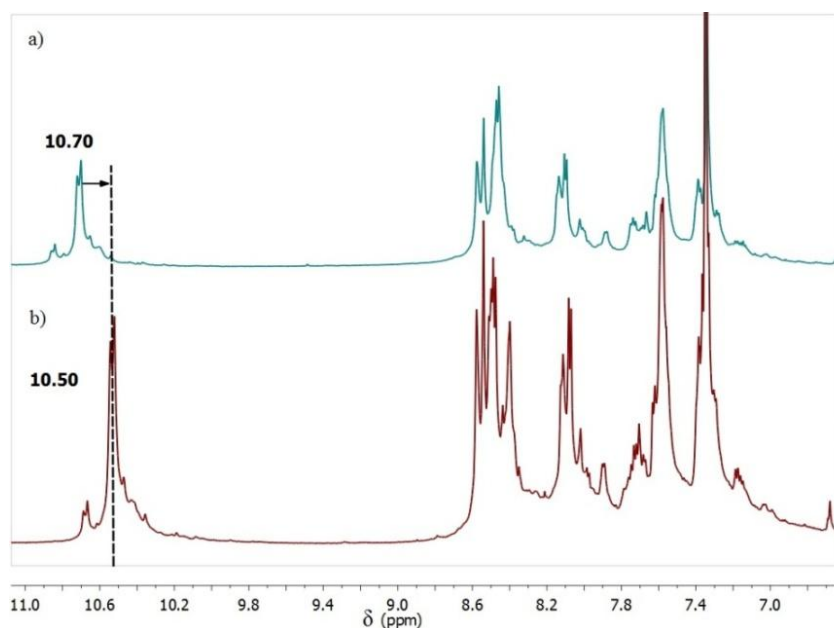


Rys. 41. Widma FTIR **PAI(OH)** i **PAI(OH)-2** w zakresach (a) 2000-3650 cm^{-1} i (b) 1000-2000 cm^{-1}

Podobnie, pasmo absorpcji drgania C=O w grupie amidowej (rys. 40b i 41b) obserwowane przy ok. 1665 cm^{-1} dla **PAI(CH₃)-2** i **PAI(OH)-2**, było przesunięte w stosunku do pasm obserwowanych dla **PAI(CH₃)-3** i **PAI(OH)** (ok. 1680 cm^{-1}). Zmiany położenia pasm absorpcji dowodzą o obecności międzyłańcuchowych wiązań wodorowych, między grupami amidowymi, w polimerach zawierających grupę azobenzenową znajdującą się między pierścieniami imidowymi. Obserwowano również niewielkie zmiany w położeniu pasm pochodzących od drgań wiązań grup amidowych w polimerach z chromoforami między grupami amidowymi (**PAI(CH₃)**, **PAI(OH)**, **PAI(OH)-3**, **PAI(CH₃)-3**), co świadczy, że i w tym przypadku występują oddziaływania międzyłańcuchowe, jednak o znacznie mniejszej sile niż w **PAI(CH₃)-2** i **PAI(OH)-2**. Szerokie i intensywne pasmo w zakresie 2800-3500 cm^{-1} na widmie **PAI(OH)-2** z jedną grupą azobenzenową, może świadczyć o tworzeniu wiązań wodorowych poprzez grupy hydroksylowe ^[142]. Tak silnej absorpcji nie obserwowano na widmie **PAI(OH)** zawierającego dwie grupy azobenzenowe z podstawnikami hydroksylowymi.

Tworzenie wiązań wodorowych w poliamidoimidzie zawierającym chromofory jedynie między pierścieniami imidowymi (**PAI(CH₃)-2**), było dodatkowo monitorowane spektroskopią ¹H NMR. Przesunięcie chemiczne na widmie ¹H NMR, sygnału pochodzącego od protonu amidowego, może dostarczyć informacji dotyczących tworzenia wiązań wodorowych. Jak donosi literatura, wraz ze zmniejszeniem siły oddziaływania wodorowego, dochodzi od przesunięcia sygnału w stronę niższych wartości ppm ^[154]. Porównując widma ¹H NMR **PAI(CH₃)-2** otrzymane w temp. pokojowej i temp. 80 °C, obserwowano przesunięcia chemiczne sygnałów protonów amidowych, odpowiednio z 10,70 ppm

do 10,50 ppm (rys. 42). Potwierdza to obecność wiązań wodorowych, które stają się słabsze wraz ze wzrostem temperatury.



Rys. 42. Widma ^1H NMR **PAI(CH₃)-2** w (a) temp. pokojowej i (b) w temp. 80 °C

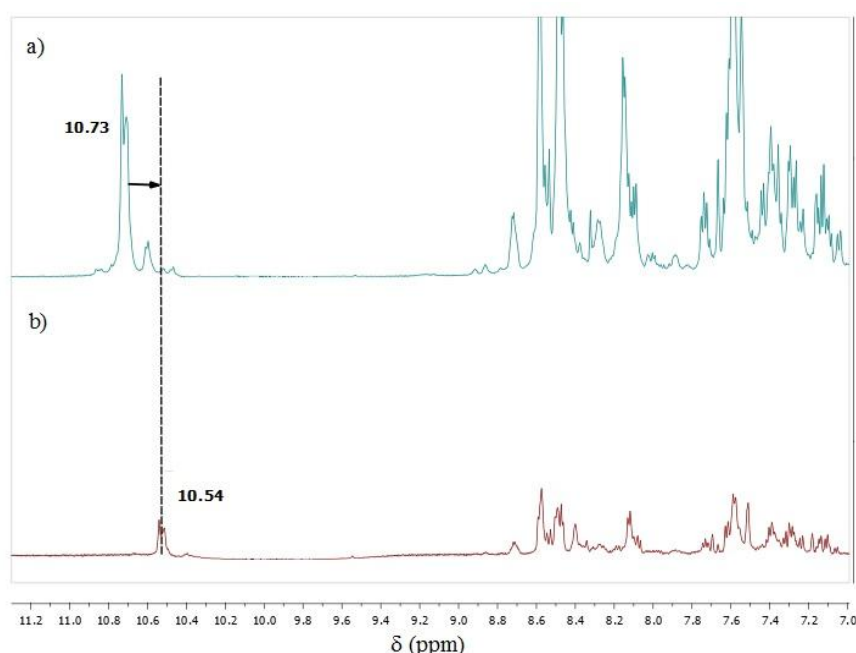
Jak wynika z analizy widm FTIR i ^1H NMR poliamidoimidy tworzą międzylańcuchowe wiązania wodorowe, przy czym położenie chromoforu w łańcuchu polimeru może znacznie wpływać na ich siłę. Azopoliamidoimidy z grupami azobenzenowymi między pierścieniami imidowymi, tworzą znacznie silniejsze wiązania wodorowe niż pozostałe poliamidoimidy. Z drugiej strony wstawienie ugrupowania azobenzenowego między grupy amidowe, najprawdopodobniej zwiększa odległość między łańcuchami, a tym samym zmniejsza siłę oddziaływań międzylańcuchowych. Tworzenie się wiązań wodorowych, może tłumaczyć słabszą rozpuszczalność polimerów **PAI(CH₃)-2** i **PAI(OH)-2**.

4.2.2. Międzylańcuchowe wiązania wodorowe w matrycach poliamidoimidowych

Matryce poliamidoimidowe wykorzystane do otrzymania układów typu „gość-gospodarz”, ze względu na obecność grup amidowych i pierścieni pirydyny są zdolne do tworzenia międzylańcuchowych wiązań wodorowych. Jak zostanie przedstawione w rozdziale 4.3.1.3 dotyczącym właściwości termicznych otrzymanych polimerów, poddanie matryc poliamidoimidowych kilkukrotnym cyklom grzania i chłodzenia podczas badań DSC,

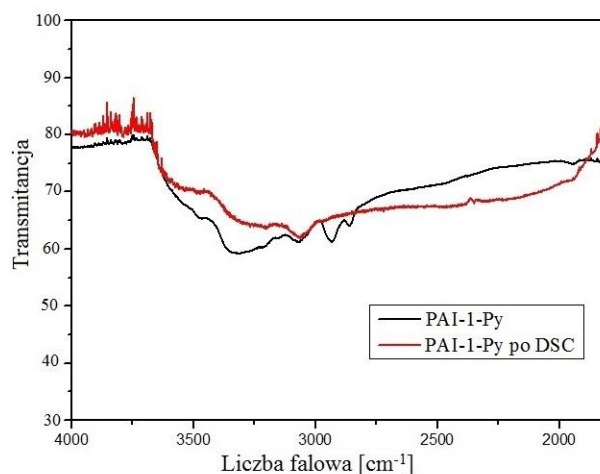
proceeds to an increase in the T_g values of polymers. Changes in thermal properties may be associated with the formation of intermolecular hydrogen bonds, which lead to the thermal ordering of polymer chains [28]. To check the behavior of polyamidoimides under the action of temperature, spectroscopic methods ^1H NMR and FTIR were used. In the ^1H NMR spectra, the position of signals originating from protons of amide groups in room temperature and after heating to 80°C was compared. In the FTIR studies, polyimides were subjected to several cycles of heating and cooling, performed in the DSC study and reference polymers, which were not subjected to thermal treatment.

In the ^1H NMR spectra of polyamidoimides, a shift of signals originating from protons in amide groups in 80°C by approx. 0.2-0.45 ppm towards lower values, compared to the spectrum performed in room temperature, was observed. The observed changes prove the formation of intermolecular hydrogen bonds, in which protons of amide groups are involved. In Fig. 43, the ^1H NMR spectra of **PAI-1-Py** are presented.

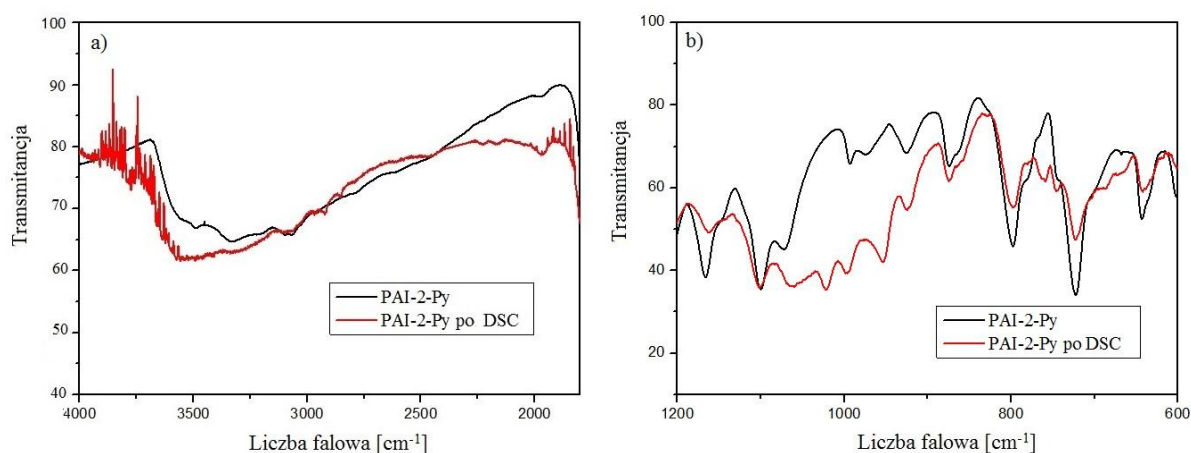


Rys. 43. Widma ^1H NMR **PAI-Py-1** w (a) temp. pokojowej i (b) w temp. 80°C

Na widmach FTIR obserwowano zmiany w charakterze i położeniu pasm absorpcji, po cyklach grzania i chłodzenia przeprowadzonych w eksperymencie DSC (rys. 44 i 45).



Rys. 44. Widma FTIR **PAI-1-Py** przed i po cyklach grzania i chłodzenia (po DSC)



Rys. 45. Widma FTIR **PAI-2-Py** przed i po cyklach grzania i chłodzenia (po DSC)

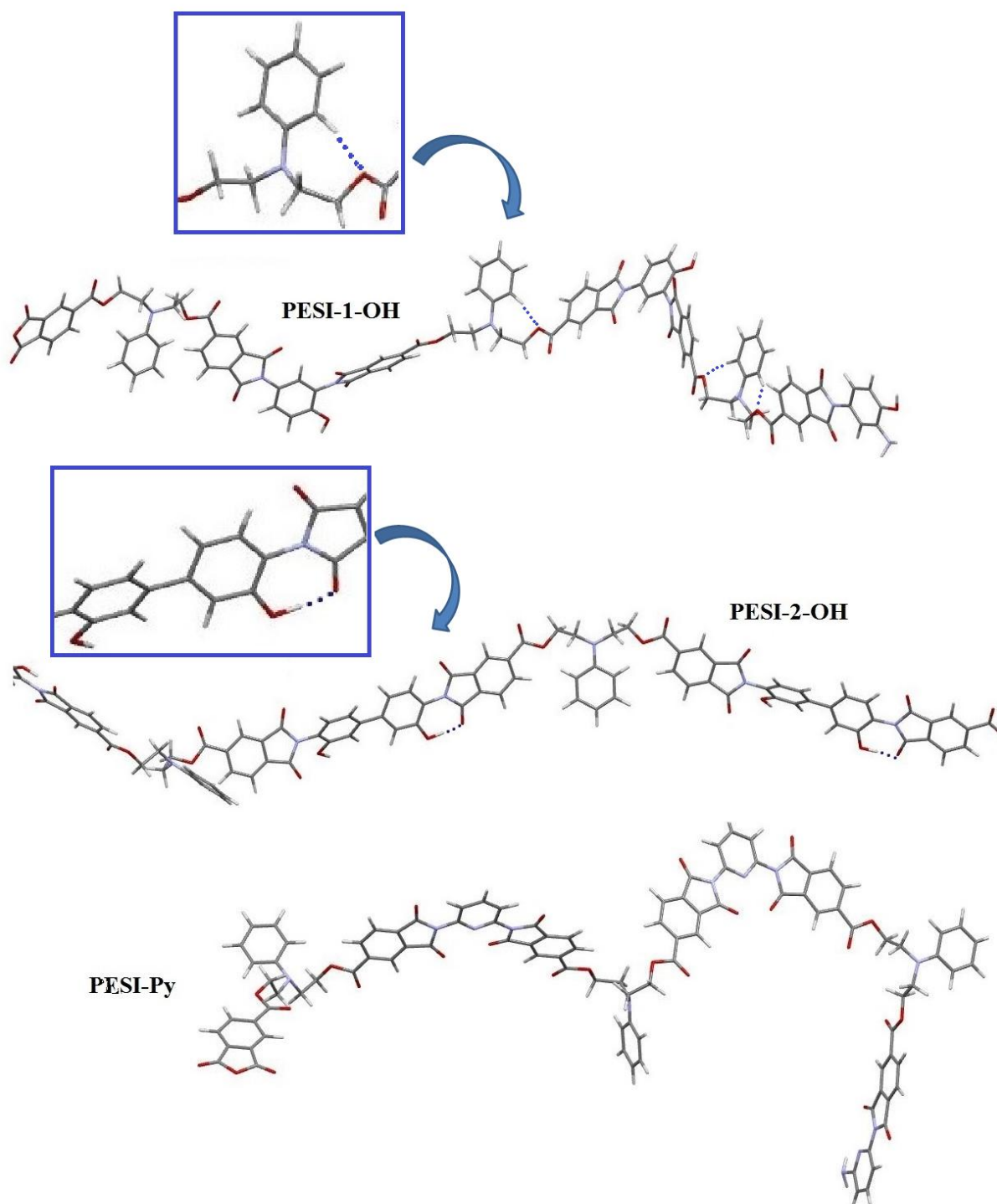
W przypadku polimeru **PAI-1-Py**, wygrzewanie prowadziło do zmniejszenia pasma absorpcji przy ok. 3400 cm⁻¹ pochodzącego od drgań wiązań N-H w grupach amidowych oraz jego poszerzenie w zakresie 2000-2800 cm⁻¹, gdzie zazwyczaj obserwuje się tworzenie wiązań wodorowych (rys. 44) [151,153]. Natomiast na widmie **PAI-2-Py** obserwowano zwiększenie absorpcji przy ok. 3600 cm⁻¹ i przesunięcie pasma w stronę wyższych wartości częstości (rys. 45a), w stosunku do polimerów przed wygrzewaniem. Na widmach FTIR **PAI-2-Py** obserwowano zwiększenie absorpcji przy 950-1250 cm⁻¹ pochodzącej od drgań pierścienia pirydyny, co może dowodzić, że międzyłańcuchowe wiązania wodorowe tworzą się po wygrzaniu próbki, między grupami amidowymi a azotem w pierścieniach pirydyny (rys. 45b).

Na widmie **PAI-1-Py** nie obserwowano zmian w położeniu zarówno pasm absorpcji pochodzących od drgań wiązań karbonylowych w grupach amidowych, jak również pasm związanych z drganiami pierścieni pirydyny. Z analizy widm FTIR wynika, że międzylańcuchowe wiązania wodorowe mogą tworzyć się między protonami grup amidowych, a wolną parą elektronową atomu azotu w grupie amidowej [28].

Przedstawione wyniki wskazują, że wielokrotne cykle grzania powyżej T_g , gdzie zachodzą zmiany konformacyjne łańcuchów polimerowych, i chłodzenia matryc poliamidoimidowych, powodują tworzenie międzylańcuchowych wiązań wodorowych odpowiedzialnych za porządkowanie makrołańcuchów. W otrzymanych poliamidoimidach, niezawierających w swojej strukturze ugrupowań azobenzenowych, wiązania wodorowe mogą tworzyć się nie tylko między grupami amidowymi (jak to miało miejsce w funkcjonalizowanych poliamidoimidach), ale również między protonami grup amidowych a azotem w pierścieniu pirydyny.

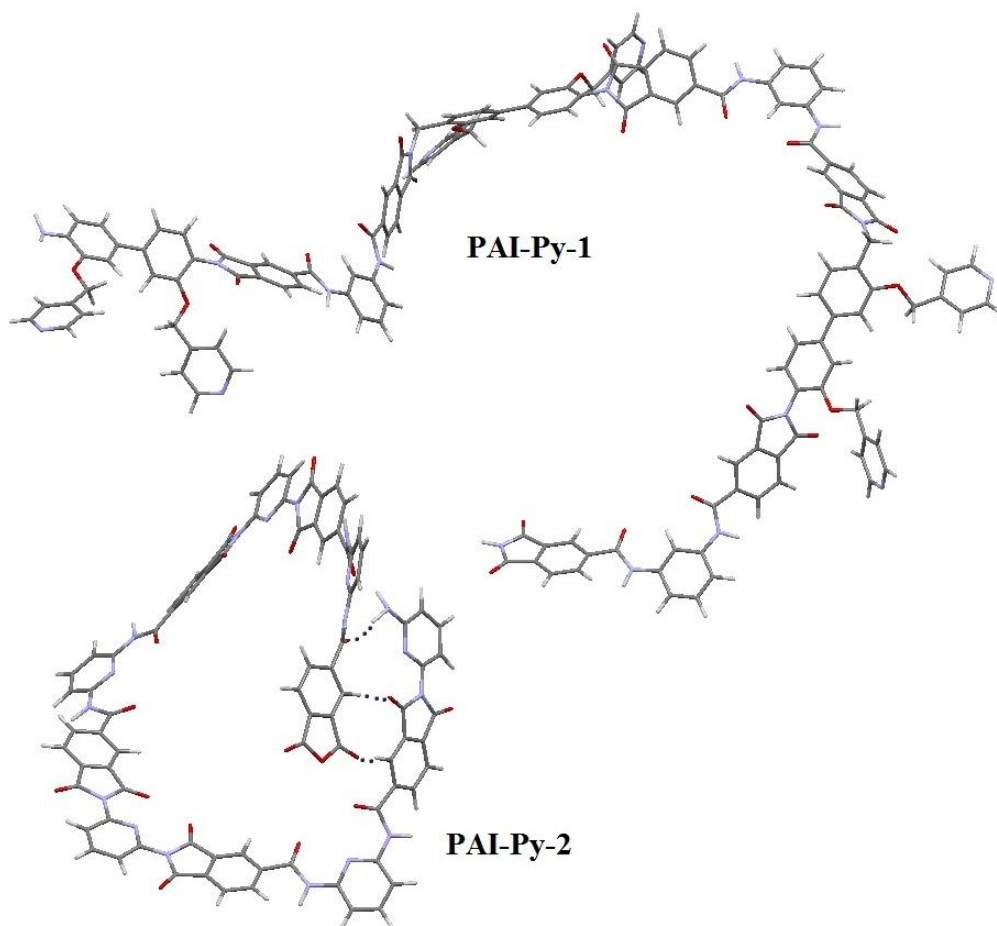
4.2.3. Wiązania wodorowe w układach „gość-gospodarz”

Tworzenie wiązań wodorowych w układach supramolekularnych z pochodnymi azobenzenu zostało opisane w wielu pracach [34,40,57,155-157], jednak badania dotyczą głównie polimerów opartych na poliwinilopirydynie [34,40,60] i modyfikowanym polimetakrylanie metylu [57,156,157]. W zaprojektowanych w pracy matrycach poliimidowych, obecność zawad sterycznych może uniemożliwiać tworzenie wiązań wodorowych. Dlatego badano wpływ budowy łańcucha głównego polimeru i azobarwnika na możliwość tworzenia niekowalencyjnego oddziaływania. Wykorzystując metody spektroskopowe FTIR i ^1H NMR, przeprowadzono badania dla azopolimerów zawierających największe ilości barwników (19-53% wag.) w serii. Dla wybranych polimerów przeprowadzono badania obliczeniowe, za pomocą teorii funkcjonału gęstości (DFT). Teoretyczne symulacje wykonano dla trimerów matryc poliestroimidowych zawierających w łańcuchu głównym grupy hydroksylowe (**PESI-1-OH**, **PESI-2-OH**) lub pierścień pirydyny (**PESI-Py**) oraz matryc poliamidoimidowych z pierścieniami pirydyny w łańcuchu bocznym (**PESI-1-Py**) lub w łańcuchu głównym (**PESI-2-Py**). Zoptymalizowane geometrie matryc poliimidowych przedstawiono na rysunkach 46 i 47.



Rys. 46. Zoptymalizowane geometrie matryc poliestroimidowych **PESI-1-OH**, **PESI-2-OH** i **PESI-Py**

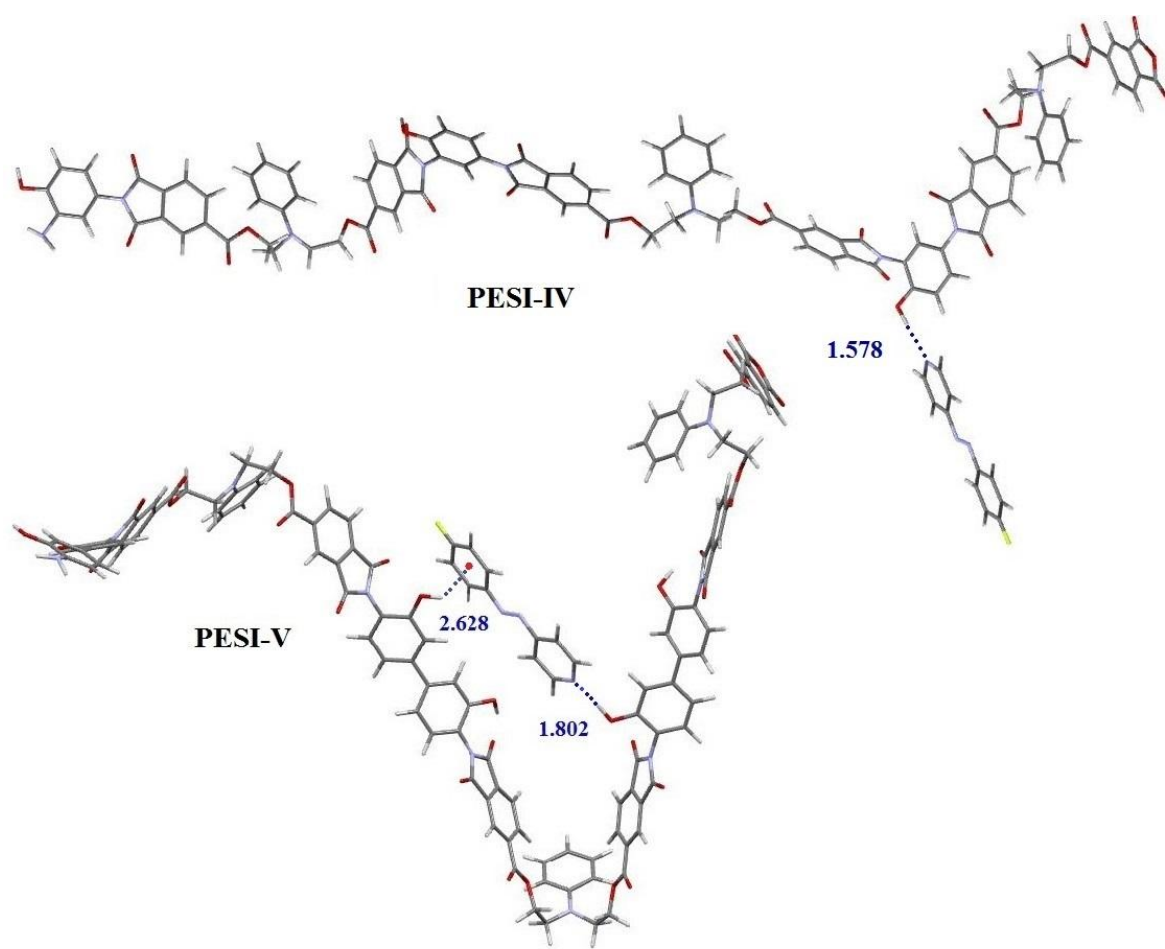
W przypadku matrycy **PESI-1-OH** wewnątrzłańcuchowe wiązania wodorowe, powstają między atomami wodoru *N*-fenylu i tlenem w grupie estrowej. Natomiast w matrycy **PESI-2-OH** dodatkowo w tworzenie wiązań wodorowych, zaangażowane są grupy hydroksylowe bifenylo-3,3'-diolu i atom tlenu pierścienia imidowego. Co więcej, grupy OH w **PESI-2-OH** są obrócone względem siebie o ok. 45° (rys. 46).



Rys. 47. Zoptymalizowane geometrie matryc poliamidoimidowych **PAI-1-Py** i **PAI-2-Py**

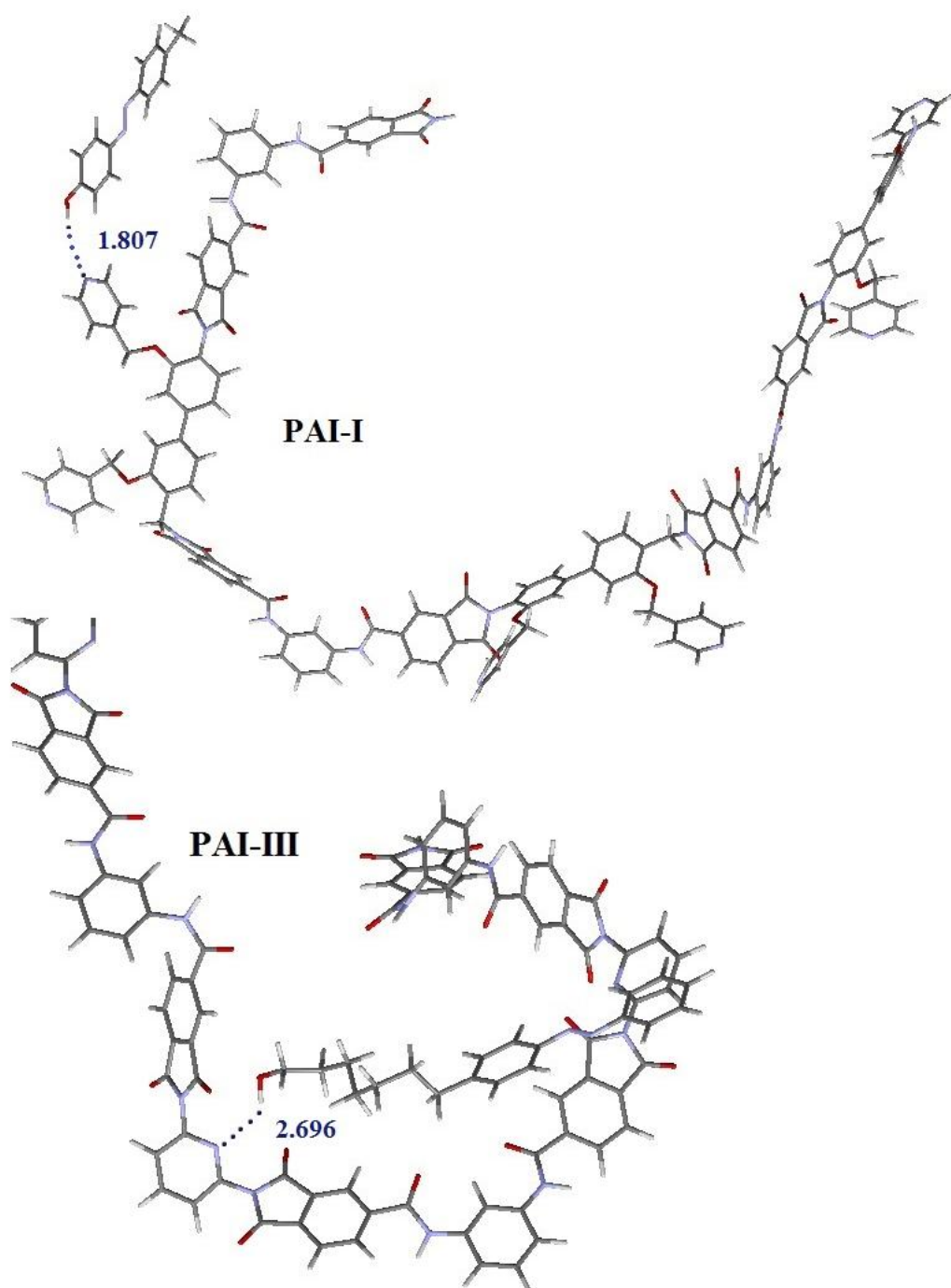
Obliczenia DFT wykazały, że w **PESI-Py** i **PAI-Py-2** dostępność atomu azotu w pierścieniu pirydyny jest blokowana przez grupy karbonyłowe pierścieni imidowych. Ponadto, w wyniku tworzenia wiązań wodorowych między końcami łańcucha w **PAI-Py-2**, polimer ten ma tendencję do tworzenia kolistych struktur (rys. 47). Ograniczony dostęp do pirydyny może hamować tworzenie wiązań wodorowych z azobarwnikiem. Efekt ten nie występuje w polihydroksyimidach i **PAI-Py-1**, gdzie grupy hydroksylowe lub pierścienie pirydyny położone są poza łańcuchem głównym polimeru.

Badania teoretyczne wykonano również dla azopoliimidów tj. poliestroimidów zawierających pochodną azopirydyny **AzPy(F)**, opartych na matrycach z jedną (**PESI-IV**) lub dwoma grupami hydroksylowymi (**PESI-V**); poliamidoimidów otrzymanych matrycy z pierścieniami pirydyny w łańcuchu głównym i azobarwników z grupą fenolową (**PAI-II**) lub alkoksylową (**PAI-III**) oraz dla **PAI-I**, który utworzono z matrycy zawierającej pierścienie pirydyny w łańcuchu bocznym i azobarwnika z grupą fenolową. Zoptymalizowane geometrie tych polimerów przedstawiono na rysunkach 48 i 49.



Rys. 48. Zoptymalizowane geometrie układów supramolekularnych **PESI-IV** i **PESI-V**

Przeprowadzone obliczenia wykazały, że w azopolimerach **PESI-IV** i **PESI-V** wiązania wodorowe tworzą się między grupą hydroksylową matrycy a pierścieniem pirydyny **AzPy(F)**. W przypadku polimeru **PESI-V** powstaje dodatkowe oddziaływanie O-H \cdots π , między grupą OH matrycy i elektronami π w pierścieniu aromatycznym azobarwnika, powodując poważne zakłócenia w geometrii matrycy polimerowej, nieobserwowane w **PESI-IV** (rys. 48).

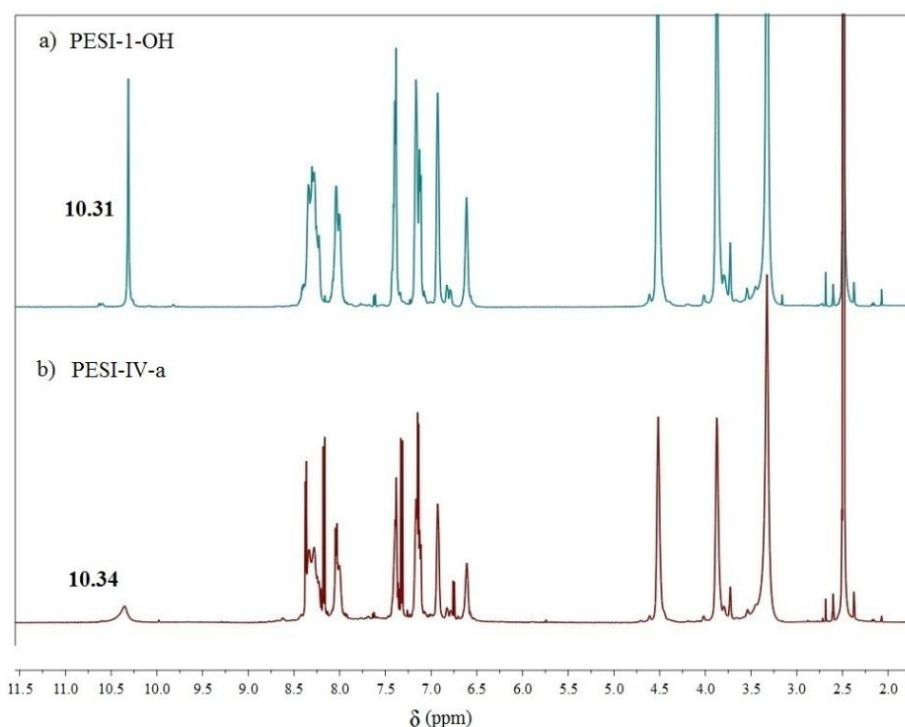


Rys. 49. Zoptymalizowane geometrie układów supramolekularnych **PAI-I**, **PAI-II** i **PAI-III**

Jak wykazały obliczenia DFT, pokonanie blokowania azotu w pierścieniu pirydyny przez grupy karbonylowe w pierścieniach imidowych, można przeprowadzić dwojako (i) poprzez przyłączenie pierścieni pirydyny, jako ugrupowania w łańcuchu bocznym (**PAI-I**) lub (ii) przez wykorzystanie barwnika zawierającego grupę hydroksylową, przyłączoną na końcu alkoksylowego łańcucha (**PAI-III**) (Rys. 49.). Biorąc pod uwagę obliczoną długość wiązań

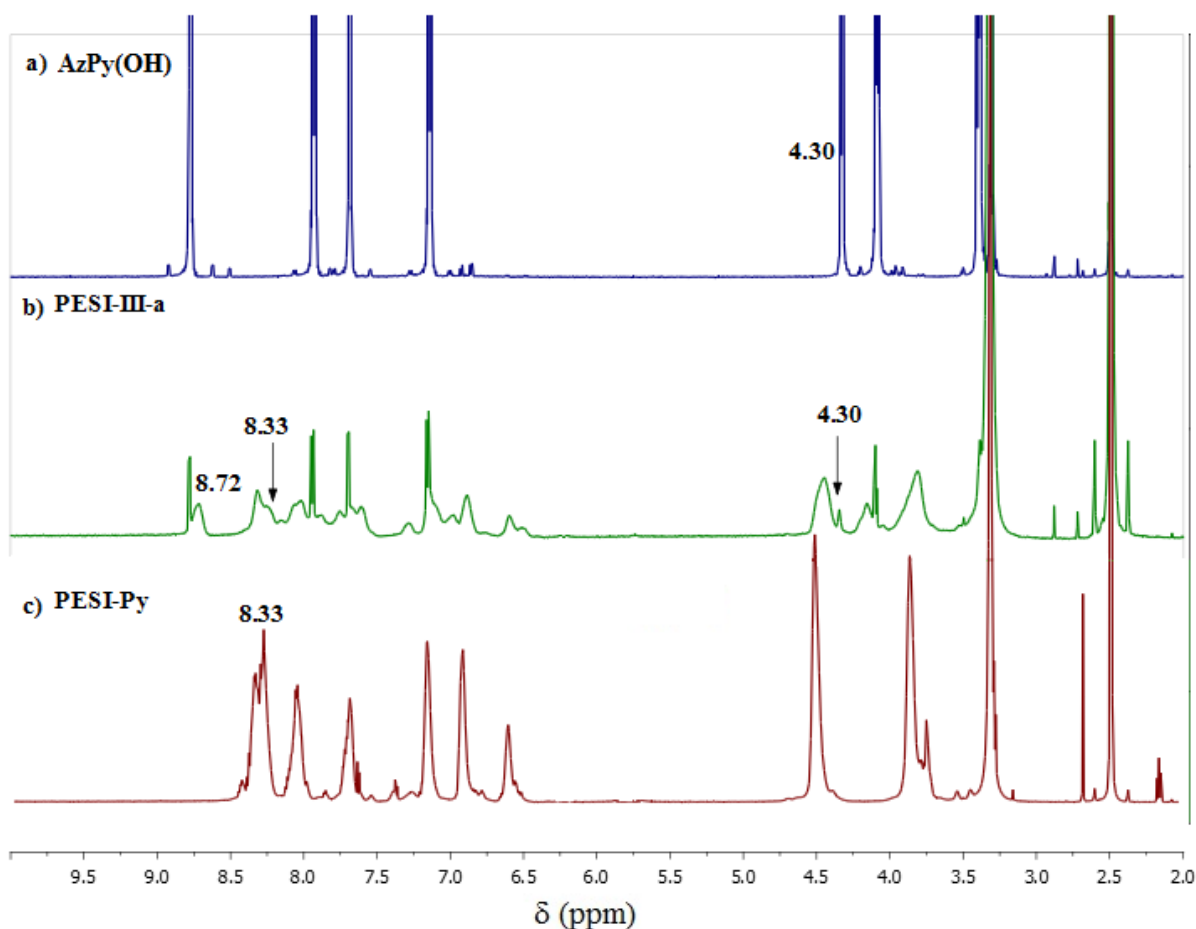
wodorowych (1,6-2,7 Å) można stwierdzić, że wytworzone oddziaływania charakteryzują się średnią mocą [158]. Jedynie w przypadku **PAI-III** siła wiązania była słaba.

Możliwość tworzenia wiązań wodorowych zweryfikowano emirycznie metodami ^1H NMR i FTIR. W widmach ^1H NMR przesunięcie oraz zmniejszenie intensywności sygnału pochodzącego od protonu grupy hydroksylowej, może dostarczyć informacji dotyczących tworzenia wiązań wodorowych [16].



Rys. 50. Widma ^1H NMR (a) matrycy polimerowej **PESI-1-OH** i (b) azopolimeru **PESI-IV-a**

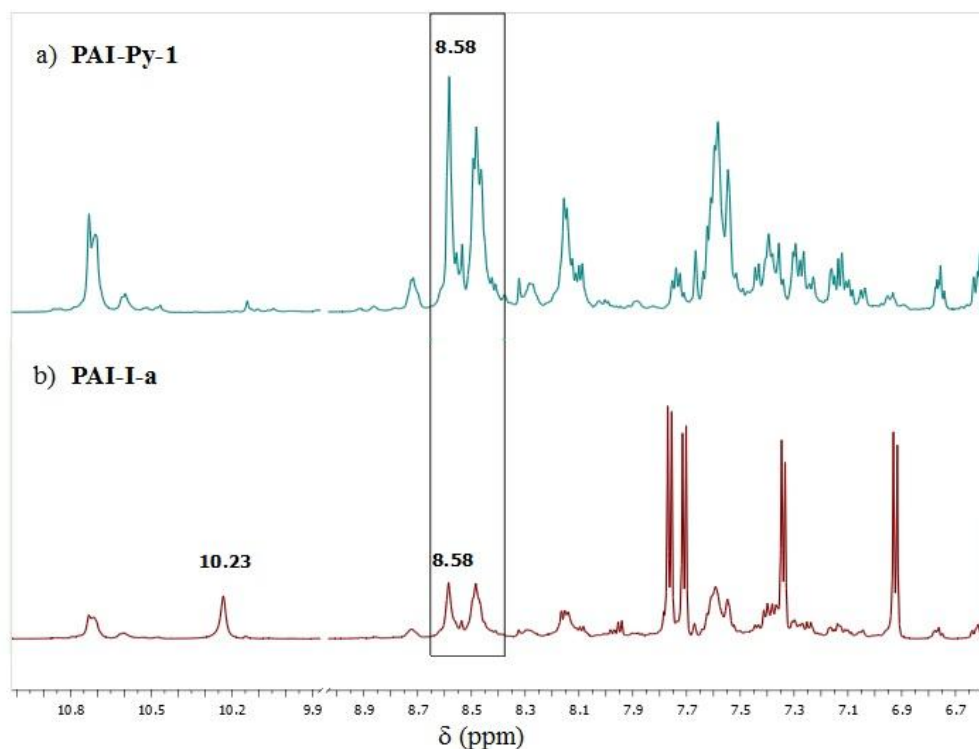
Polihydroksyimidowe matryce **PESI-1-OH** i **PESI-2-OH** charakteryzowały się obecnością sygnałów protonów grup hydroksylowych, odpowiednio przy 10,31 i 10,09 ppm (rys. 50a), które po przyłączeniu azochromoforu obniżyły swoją intensywność (rys. 50b). Niecałkowity zanik sygnału wskazuje, że nie wszystkie grupy hydroksylowe zostały połączone z azobarwnikiem.



Rys. 51. Widma ^1H NMR (a) azobarwnika **AzPy(OH)**, (b) azopolimeru **PESI-III-a** i (c) matrycy polimerowej **PESI-Py**

Podobnie, dla **PESI-III-a** otrzymanego z matrycy zawierającej pierścień pirydyny w łańcuchu głównym i azobarwnik z grupą alkoksyłową, obserwowano znaczne obniżenie intensywności sygnału przy 4,30 ppm, pochodzącego od grupy OH chromoforu (rys. 51). Wskazuje to na tworzenie międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Co więcej, obserwowano obniżenie intensywności sygnału przy 8,33 ppm i pojawienie się nowego sygnału przy 8,72 ppm, pochodzącego od protonów w pierścieniu pirydyny łańcucha głównego polimeru (rys. 51). Obecność sygnału przy 8,33 ppm świadczy o niecałkowitym podstawieniu pierścieni pirydyny azobarwnikiem. W widmach ^1H NMR układów opartych na matrycach poliamidoimidowych obserwowano podobne zmiany, jak w przypadku polimerów przygotowanych z matryc poliestroimidowych. Polimer **PAI-III-a** otrzymany z matrycy zawierającej pierścienie pirydyny w łańcuchu głównym i chromoforu z alkoksyłowym łącznikiem, wykazywał zanik sygnału przy 4,35 ppm pochodzącego od grupy hydroksylowej azobarwnika. Podobnie, jak to miało miejsce w przypadku poliestroimidu **PESI-III-a**.

Całkowity zanik sygnału protonu grupy hydroksylowej może sugerować, że wszystkie cząsteczki azochromoforu przyłączyły się do matrycy polimerowej wiązaniem wodorowym.

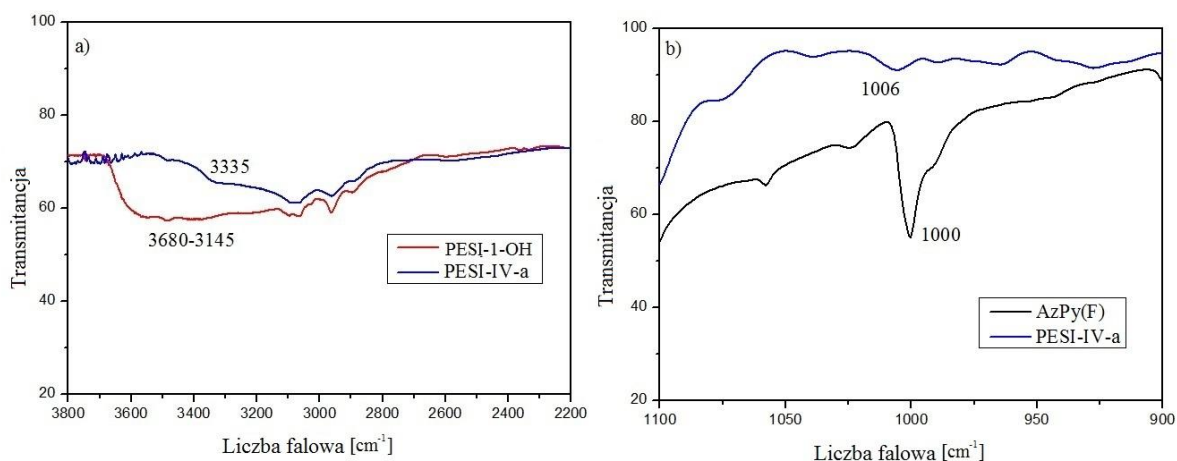


Rys. 52. Widma ¹H NMR (a) matrycy polimerowej **PAI-Py-1** i (b) i układu supramolekularnego **PAI-I-a**

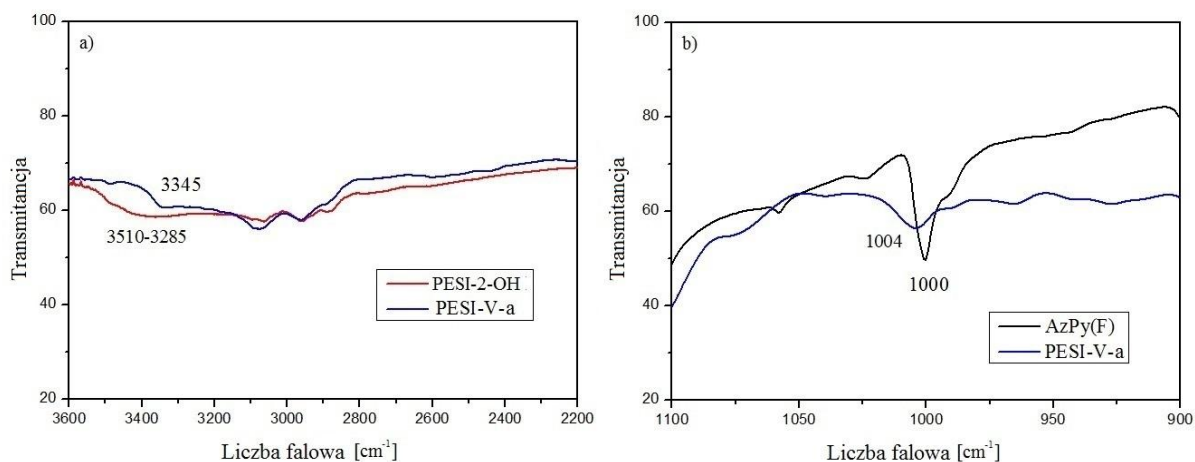
W widmie **PAI-I-a** otrzymanego z matrycy zawierającej pierścienie pirydyny w łańcuchu bocznym i azobarwnika z grupą fenolową (rys. 52), wprowadzenie chromoforu powodowało zmniejszenie intensywności sygnału przy 8,58 ppm, pochodzącego od protonów w pierścieniu pirydyny, w porównaniu z matrycą polimerową. Nadal obserwowano obecność sygnału przy 10,28 ppm pochodzącego od grupy hydroksylowej chromoforu, który sugeruje, że tylko część cząsteczek barwnika połączyło się z matrycą polimerową za pomocą wiązań wodorowych. W widmach ¹H NMR polimerów **PESI-I-a**, **PESI-II-a** i **PAI-II-a** otrzymanych z matryc poliimidowych zawierających pierścienie pirydyny w łańcuchu głównym i azochromoforów z grupą fenolową, nie obserwowano żadnych zmian w położeniu i intensywności sygnałów grup hydroksylowych azochromoforów i/lub sygnałów protonów w pierścieniu pirydyny, co sugeruje brak tworzenia wiązań wodorowych matryca-azobarwnik i uzyskanie układów domieszkowanych.

Tworzenie wiązań wodorowych było również monitorowane metodą FTIR. Polihydroksyimidowe matryce polimerowe (**PESI-1-OH**, **PESI-2-OH**) wykazywały pasma

absorpcji w zakresie $3145\text{--}3680\text{ cm}^{-1}$, charakterystyczne dla drgań wiązań w grupie hydroksylowej. Przyłączenie azobarwnika prowadziło do zmniejszenia intensywności tego pasma i jego przesunięcia w kierunku niższych wartości liczby falowej (rys. 53a, 54a).

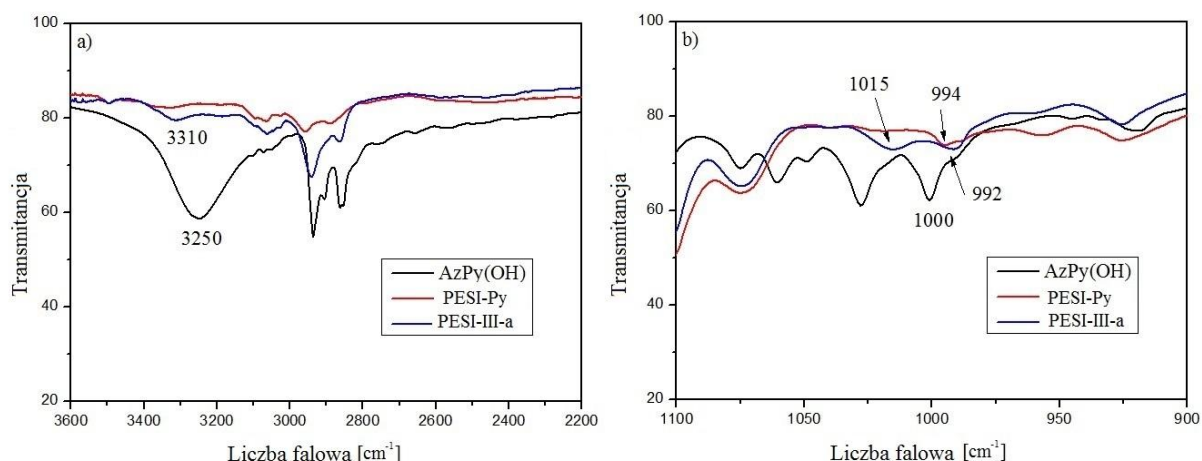


Rys. 53. Widma FTIR **AzPy(F)**, **PESI-1-OH** i **PESI-IV-a** w zakresie (a) $2200\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ i (b) $900\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$



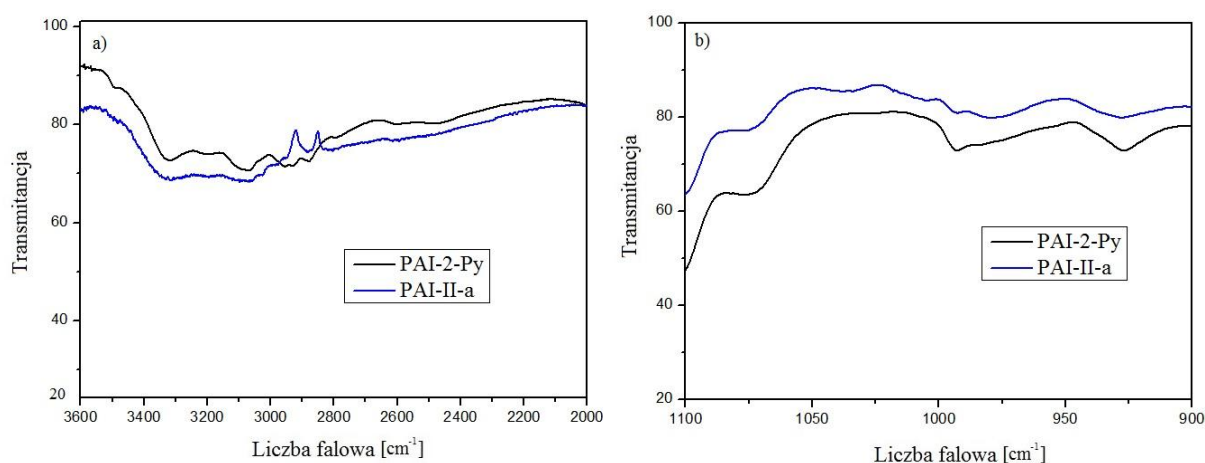
Rys. 54. Widma FTIR **AzPy(F)**, **PESI-2-OH** i **PESI-V-a** w zakresie (a) $2200\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ i (b) $900\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$

Pasmo absorpcji przy 1000 cm^{-1} odpowiadające draniom wiązań w pierścieniu pirydyny azochromoforu **AzPy(F)**, przesunęło się do ok. 1005 cm^{-1} w przypadku **PESI-IV-a** i **PESI-V-a**, co potwierdza tworzenie wiązań wodorowych (rys. 53b, 54b) ^[42].



Rys. 55. Widma FTIR **AzPy(OH)**, **PESI-Py** i **PESI-III-a** w zakresie (a) 2200-3800 cm^{-1} i (b) 900-1100 cm^{-1}

W przypadku polimeru **PESI-III-a** pasmo charakterystyczne dla grupy OH przy 3310 cm^{-1} azochromoforu, wykazywało znacznie mniejszą intensywność i było przesunięte w stronę wyższych wartości liczby falowej, w porównaniu z azobarwnikiem (rys. 55a). Ponadto, pojawiło się nowe pasmo absorpcji przy 1015 cm^{-1} , odpowiadające tworzącym się wiązanom wodorowym pomiędzy pierścieniem pirydyny matrycy i grupą OH barwnika. Jednak nadal było widoczne pasmo przy 992 cm^{-1} , co dowodzi, że nie wszystkie pierścienie pirydyny zostały związane z azobarwnikiem (rys. 55). Na widmach FTIR polimerów **PESI-I-a** i **PESI-II-a** nie obserwowano żadnych zmian, w porównaniu z widmem matrycy polimerowej i chromoforu, co sugeruje o braku wiązań wodorowych w tych układach.



Rys. 56. FTIR **PAI-2-Py** i **PAI-II-a** w zakresie (a) 2000-3600 cm^{-1} i (b) 900-1100 cm^{-1}

Na widmach FTIR azopolimerów opartych na matrycach poliamidoimidowych obserwowano podobne zmiany, jak w przypadku polimerów wykorzystujących matryce poliestroimidowe. Po wprowadzeniu barwnika do polimeru następowało poszerzenie pasma przy w zakresie $2040\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ pochodzących od grup hydroksylowych azochromoforu (**PAI-I-a**, **PAI-III-b**). Ponadto, pojawiło się nowe pasmo absorpcji przy ok. $1010\text{--}1017\text{ cm}^{-1}$. Obserwowane zmiany dowodzą pojawienia się wiązań wodorowych. Występowanie pasma przy $992\text{ i }981\text{ cm}^{-1}$, odpowiednio dla **PAI-III-b** i **PAI-I-a** sugeruje, że nie wszystkie pierścienie pirydyny zostały połączone z azobarwnikiem. W przypadku polimeru **PAI-II-a** nie obserwowano zmian na widmie FTIR, co wskazuje na brak wiązań wodorowych w tym polimerze (rys. 56).

Dane eksperymentalne oraz obliczenia DFT dowodzą, że obecność jednostek pirydyny umieszczonych w łańcuchu głównym polimeru, między pierścieniami imidowymi i/lub amidowymi (**PESI-Py**, **PAI-2-Py**) znacznie ogranicza ich dostępność, co w rezultacie hamuje tworzenie wiązań wodorowych matryca-chromofor. Jedynie barwniki z elastycznym łańcuchem alkoksylowym, są zdolne utworzyć wiązanie wodorowe z tak zaprojektowaną matrycą, co potwierdzają obliczenia DFT. Przyłączenie pierścienia pirydyny, jako ugrupowania w łańcuchu bocznym (**PAI-1-Py**), zwiększa dostępność do atomu azotu, a zarazem możliwość tworzenia wiązań wodorowych. Natomiast matryce polihydroksyimidowe (**PESI-1-OH**, **PESI-2-OH**) łatwo tworzą wiązania wodorowe, gdyż ich grupy hydroksylowe znajdują się na poza łańcuchem głównym polimeru. I tak, polimery **PESI-IV**, **PESI-V** otrzymane z matryc zawierających grupy hydroksylowe i pochodną azopirydyny, **PESI-III** i **PAI-III** przygotowane z matryc z pierścieniami pirydyny wbudowanymi w łańcuch główny i azobarwników z grupami alkoksylowymi, jak również **PAI-I** oparty na matrycy zawierającej pierścienie pirydyny w łańcuchu bocznym i chromofor z grupą fenolową, są układami supramolekularnymi, gdzie azobarwnik jest przyłączony do łańcucha polimeru za pomocą wiązań wodorowych. Natomiast polimery **PESI-I**, **PESI-II** i **PAI-II** otrzymane z matryc zawierających pierścienie pirydyny w łańcuchu głównym i azobarwników z grupami fenolowymi, tworzą raczej układy domieszkowane, bez wytworzenia niekowalencyjnych wiązań matryca-chromofor.

4.3. Badania właściwości termicznych

Polimery dedykowane dla zastosowań w fotonice i optoelektronice powinny charakteryzować się wysokimi temperaturami zeszklenia oraz dobrą stabilnością termiczną, które zapewniają wysoki próg uszkodzenia termicznego oraz stabilność fotoindukowanej anizotropii optycznej. W niniejszym rozdziale opisano tego rodzaju badania, przeprowadzone dla otrzymanych polimerów.

4.3.1. Temperatury zeszklenia

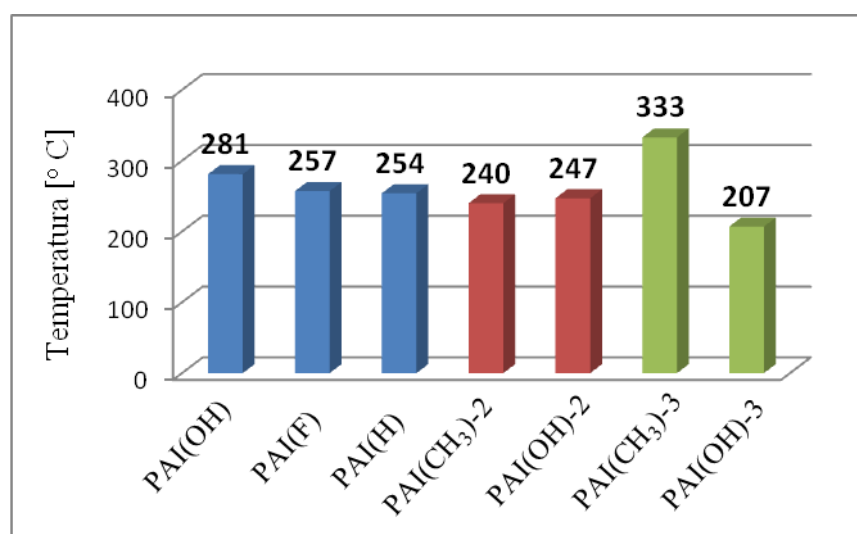
Temperatury zeszklenia (T_g) poliimidów badano za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), których wartości odczytano z drugiego cyklu ogrzewania. Określenie T_g polimerów z kowalencyjnie przyłączonym chromoforem na ogół nie przysparza problemów, natomiast wyznaczenie T_g układów opartych na niekowalencyjnych oddziaływaniach nie jest sprawą trywialną. Podczas dynamicznego ogrzewania próbki, w trakcie pomiaru może dojść do niekontrolowanego odparowania części barwnika, czy niecałkowitego usunięcia rozpuszczalnika, co znacznie wpływa na ostateczny wynik. Dlatego istotnym może okazać się zastosowanie metod teoretycznych, w celu określenia wartości T_g tego typu polimerów. W pracy podjęto próbę wykorzystania metody obliczeniowej, wykorzystując wzór Fox'a (równanie 5) ^[159].

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (5)$$

gdzie W_1 i W_2 są uławkami molowymi składników mieszaniny, a T_{g1} i T_{g2} są ich temperaturami zeszklenia (K); w przypadku badanych polimerów składnikami mieszaniny była matryca poliimidowa i azobarwnik. Wartości otrzymane metodą teoretyczną, weryfikowano metodą eksperymentalną (DSC).

4.3.1.1. Temperatury zeszklenia azopoliamidoimidów funkcjonalizowanych

Termogramy DSC otrzymanych poliamidoimidów wykazywały wyraźne przejścia szkliste. Poliamidoimidy charakteryzowały się wysokimi wartościami T_g , powyżej 200 °C (rys. 57). Tak wysokie wartości mogą być związane z obecnością grup amidowych w łańcuchu głównym, które tworzą międzyłańcuchowe wiązania wodorowe usztywniające łańcuch polimerowy (co wykazano rozdziale 4.2.1).

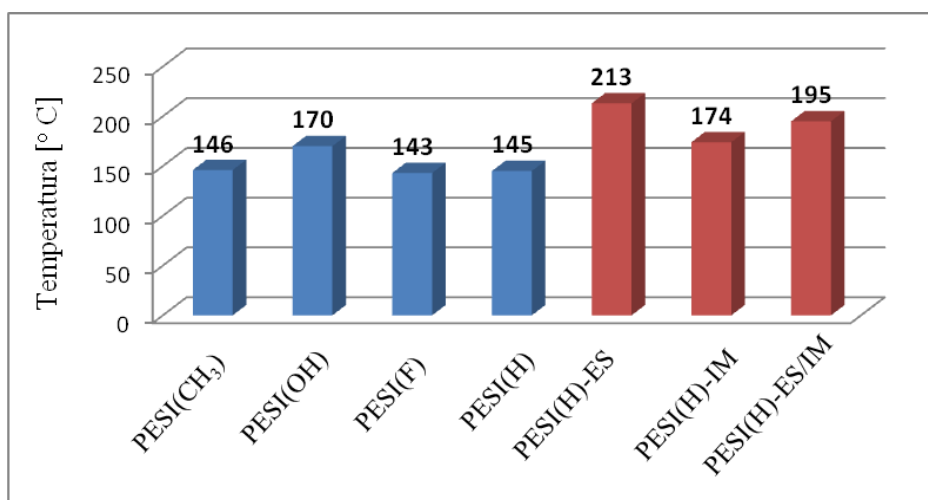


Rys. 57. Temperatury zeszklenia poliamidoimidów

Analizując wpływ rodzaju podstawnika w grupie azobenzenowej w poliamidoimidach o zbliżonych masach molowych, zawierających dwie grupy azobenzenowe w merze stwierdzono, że grupa OH powodowała wzrost T_g (**PAI(OH)**) w porównaniu z pozostałymi polimerami. Nie stwierdzono wpływu budowy łańcucha głównego na wartość temperatury zeszklenia. Najwyższą T_g charakteryzował się **PAI(CH₃)-3**, co było najprawdopodobniej spowodowane wysoką masą molową polimeru ($M_w = 31,2 \cdot 10^3$ g/mol). Na termogramach **PAI(CH₃)** nie stwierdzono przejścia szklistego, podczas grzania do temp. 300 °C, co mogło wynikać z wysokiej masy molowej polimeru ($M_w = 41,6 \cdot 10^3$ g/mol) [148]. Porównanie miejsca przyłączenia grup azobenzenowych w łańcuchu głównym polimeru było niemożliwe, ze względu na znaczne różnice w wartościach mas molowych ($M_w = 1,9-41,2 \cdot 10^3$ g/mol).

4.3.1.2. Temperatury zeszklenia azopoliestroimidów funkcjonalizowanych

Poliestroimidy wykazywały znacznie niższe wartości T_g w porównaniu z poliamidoimidami, nieprzekraczające 200 °C (prócz **PESI(H)-ES**) (rys. 58). Niższe wartości T_g najprawdopodobniej są spowodowane wprowadzeniem grup estrowych do łańcucha głównego polimeru, co w konsekwencji powodowało brak tworzenia międzylańcuchowych wiązań wodorowych, jak również niższymi wartościami mas molowych odpowiedzialnymi za wysokie wartości T_g poliamidoimidów.

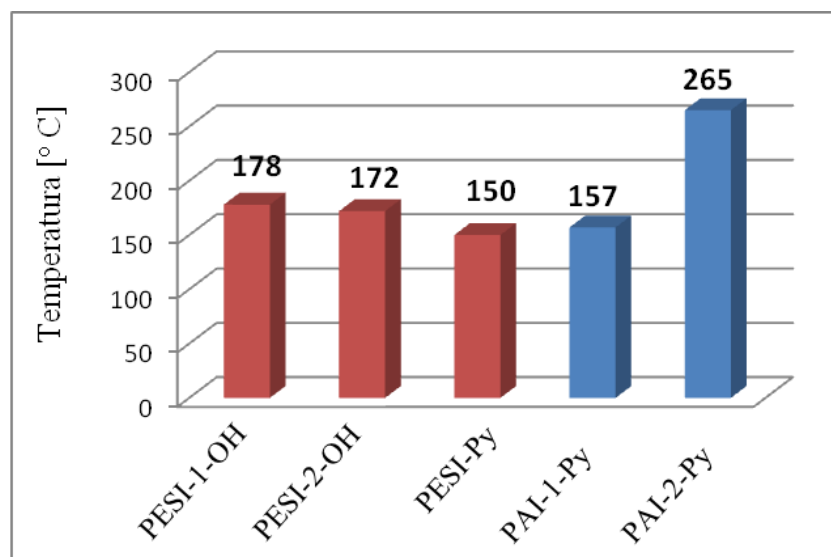


Rys. 58. Temperatury zeszklenia poliestroimidów

Biorąc pod uwagę budowę łańcucha głównego poliestroimidów stwierdzono, że wprowadzenie alifatycznego łańcucha powoduje obniżenie T_g w porównaniu poliestroimidami, w których grupy estrowe były wbudowane między pierścienie fenyłowe. Analizując wpływ podstawnika w grupie azobenzenowej, w polimerach zawierających alifatyczne ugrupowanie w łańcuchu głównym (o zbliżonych masach molowych $M_w = 3,1-3,9 \cdot 10^3$ g/mol) stwierdzono, że podobnie jak w poliamidoimidach najwyższą wartością T_g charakteryzował się polimer zawierający podstawnik hydroksylowy **PESI(OH)**. Obserwowano wpływ miejsca przyłączenia grup azobenzenowych na T_g , w polimerach w których grupy estrowe były wbudowane bezpośrednio między pierścienie fenyłowe ($M_w = 1,1-1,4 \cdot 10^3$ g/mol). Wprowadzenie ugrupowania azobenzenowego między wiązania estrowe (**PESI(H)-ES**) powodowało wzrost T_g , a między grupy imidowe (**PESI(H)-IM**) jej obniżenie.

4.3.1.3. Temperatury zeszklenia matryc poliimidowych

Matryce poliimidowe wykorzystane do otrzymania polimerów, w których azobarwnik był połączony z matrycą bez wytworzenia wiązania kowalencyjnego, wykazywały wartości T_g powyżej 150 °C (rys. 59).

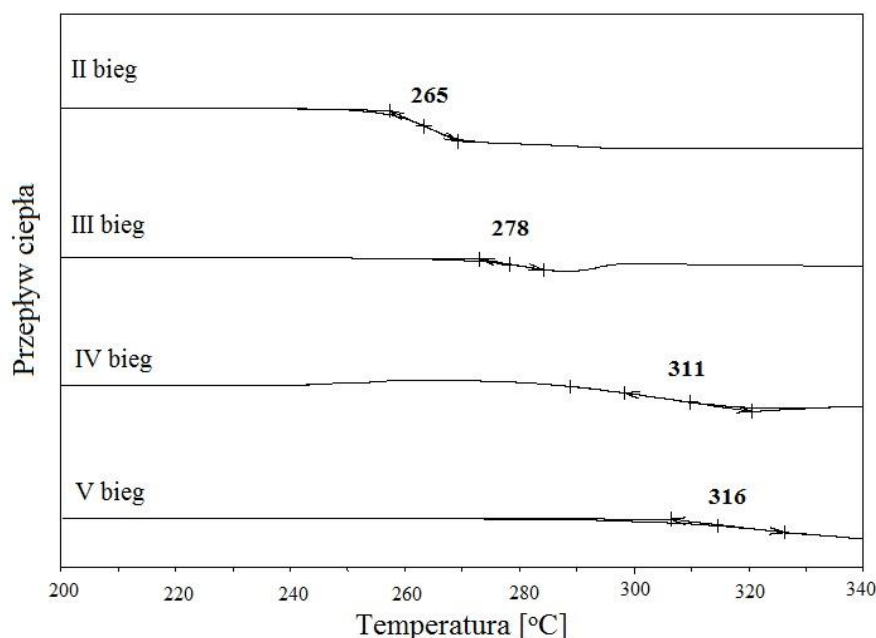


Rys. 59. Temperatury zeszklenia matryc poliimidowych odczytane z drugiego biegu

Najwyższą wartością T_g charakteryzowała się matryca poliamidoimidowa **PAI-2-Py** zawierająca pierścień pirydyny w łańcuchu głównym (rys. 59). Za wysoką wartość T_g najprawdopodobniej odpowiedzialna jest sztywna budowa łańcucha głównego oraz tworzenie międzyłańcuchowych wiązań wodorowych między grupami amidowymi (rozdział 4.2.2). Wprowadzenie pierścienia pirydyny w łańcuchu bocznym, za pomocą grup alkoksylowych (**PAI-1-Py**) powodowało obniżenie T_g matrycy poliamidoimidowej do 157 °C, wartość była zbliżona do T_g matrycy poliestroimidowej, zawierającej pierścień pirydyny w łańcuchu głównym (**PESI-Py**) (rys. 59). Obniżenie T_g po wprowadzeniu ugrupowań w łańcuchu bocznym jest powszechnie obserwowanym efektem ^[30,74]. Poliestroimidy zawierające grupy hydroksylowe ($M_w = 3,1 \cdot 10^3$, $5,5 \cdot 10^3$ g/mol) w łańcuchu głównym, charakteryzowały się wyższymi T_g w porównaniu z **PESI-Py** ($M_w = 5,7 \cdot 10^3$ g/mol). Przyczyną wyższych wartości T_g polihydroksyimidów, mogą być wewnątrzłańcuchowe oddziaływania wodorowe (rozdział 4.2.3) usztywniające łańcuchy polimerowe.

Ciekawe obserwacje odnotowano w podczas grzania i chłodzenia matryc poliamidoimidowych. Warunki ogrzewania dobrano tak, by maksymalna temperatura obróbki

termicznej była wyższa niż T_g polimeru, gdy możliwe są zmiany konformacyjne łańcuchów makrocząsteczki, ale poniżej jej początkowi rozkładu termicznego ($T_{5\%}$). W kolejnych cyklach wartość T_g polimerów wzrastała, aż do momentu osiągnięcia wartości stałej wynoszącej ok. 336 i 316 °C, odpowiednio dla **PAI-1-Py** i **PAI-2-Py** (rys. 60).



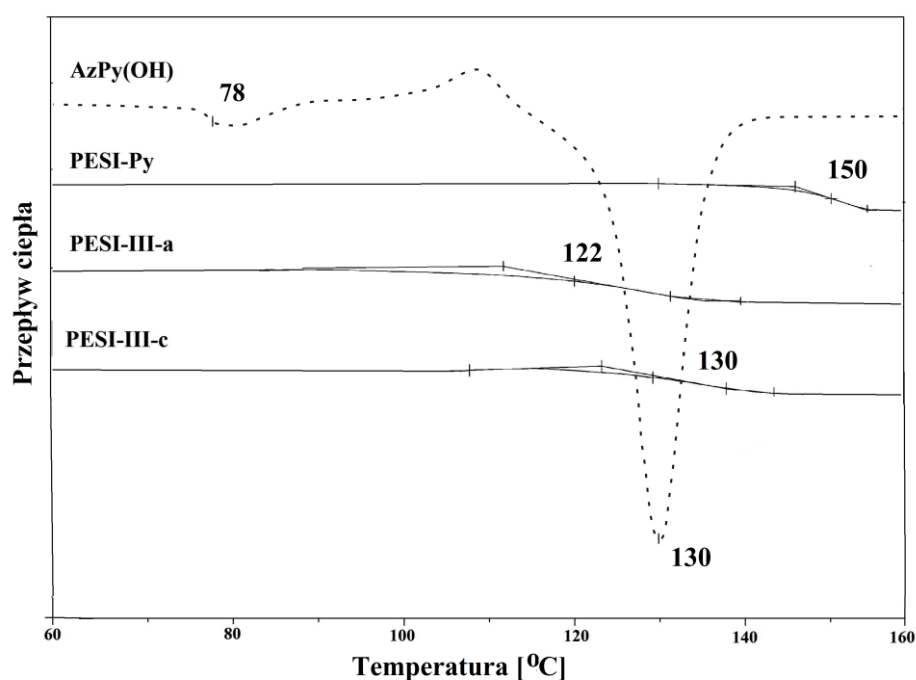
Rys. 60. Termogramy DSC kolejnych biegów grzania **PAI-2-Py**

Obserwowane zmiany T_g mogą być spowodowane termicznym porządkowaniem łańcuchów polimerowych, poprzez tworzenie międzyłańcuchowych wiązań wodorowych [28]. Badania dotyczące tworzenia wiązań wodorowych w matrycach poliamidoimidowych, zostały omówione w rozdziale 4.2.2.

4.3.1.4. Temperatury zeszklenia układów „gość-gospodarz”

Wykorzystanie wysokowrzącego rozpuszczalnika tj. NMP do przygotowania układów „gość-gospodarz”, jako warstw na podłożu szklanym, wymusza zastosowanie specjalnej procedury przygotowania materiału do badań. Pozostałość rozpuszczalnika może prowadzić do niepoprawnych wyników. Wykorzystana procedura przygotowania próbek koncentrowała się głównie na doborze zakresu temperatur wygrzewania warstw polimerowych. Na pierwszym etapie ogrzewano warstwy w temp. 50 °C w celu odparowania

rozpuszczalnika, następnie próbki wygrzewano w piecyku próżniowym przez 24h w temp. 50-130 °C, w zależności od T_t wykorzystanego azobarwnika. Temperatura wygrzewania została dobrana tak, by była niższa niż T_t chromoforu, co ograniczyło jego odparowanie z układu. W tabeli 8 zebrano wyznaczone eksperymentalnie wartości T_g matryc i układów poliimidowych oraz temperatury topnienia (T_t) azobarwników, jak również przedstawiono wartości T_g azopolimerów otrzymane metodą obliczeniową. Przykładowe termogramy DSC **AzPy(OH)**, matrycy **PESI-Py** i układów supramolekularnych **PESI-III-a** i **PESI-III-c** przedstawiono na rys 61.



Rys. 61. Termogramy DSC drugiego cyklu grzania barwnika **AzPy(OH)**, matrycy poliestroimidowej **PESI-Py** i układów supramolekularnych **PESI-III-a**, **PESI-III-c**

Tabela 8. Wartości temperatur zeszklenia matryc polimerowych (T_{g1}), azobarwników (T_{g2}), azopolimerów (T_g) wyznaczone z drugiego biegu oraz temperatury topnienia azobarwników (T_t)

Polimer	T_{g1} (°C)	T_t (°C) T_{g2} (°C)	Wartość eksperymentalna T_g (°C)	*Wartość teoretyczna T_g (°C)
PESI-I-a PESI-I-b PESI-I-c	$T_{g1}= 150$	$T_t=150$ $T_{g2}= 4$	93 106 104	99 107 119
PESI-II-a PESI-II-b PESI-II-c	$T_{g1}= 150$	$T_t=152$ $T_{g2}= -18$	90 93 108	88 98 112
PESI-III-a PESI-III-b PESI-III-c	$T_{g1}= 150$	$T_t=130$ $T_{g2}= 78$	122 – 130	123 127 133
PESI-IV-a PESI-IV-b PESI-IV-c	$T_{g1}= 172$	$T_t=161$ $T_{g2}= 151$	167 168 166	166 167 169
PESI-V-a PESI-V-b PESI-V-c	$T_{g1}= 178$	$T_t=161$ $T_{g2}= 151$	170 172 177	169 171 174
PAI-I-a PAI-I-b PAI-I-c	$T_{g1}=157$	$T_t=150$ $T_{g2}= 4$	79 96 108	79 90 105
PAI-II-a PAI-II-b PAI-II-c	$T_{g1}= 265$	$T_t=150$ $T_{g2}= 4$	97 135 160	105 123 150
PAI-III-b PAI-III-c	$T_{g1}= 265$	$T_t= 82$ $T_{g2}= - 16$	82 107	85 113
* Wartość obliczona z wzoru Fox'a				

Azopolimery otrzymane w wyniku zmieszania matrycy poliimidowej i chromoforu, charakteryzowały się wartościami T_g w zakresach 90-177 °C dla PESI i 79-160 °C dla PAI (tabela 8). Wprowadzenie azobarwnika do struktury polimeru powodowało obniżenie wartości T_g w porównaniu z matrycą polimerową, w wyniku efektu plastyfikacji [51,60]. Jak wykazują otrzymane wyniki, wysoka wartość T_g matrycy poliimidowej nie gwarantuje otrzymania azopolimeru o równie wysokiej temp. zeszklenia. Na wartość T_g azopolimeru znaczący wpływ ma T_g chromoforu i jego zawartość w układzie. I tak, połączenie matryc poliestroimidowych, które wykazywały niższe T_g niż matryce poliamidoimidowe, z azobarwnikiem o równie wysokiej temperaturze zeszklenia (**AzPy(F)**), pozwoliło na otrzymanie rekordowo wysokich wartości T_g (167-177 °C) w układach supramolekularnych (**PESI-IV**, **PESI-V**). Natomiast połączenie matrycy poliamidoimidowej o najwyższej wartości T_g (**PAI-2-Py**), z chromoforem o temperaturze zeszklenia poniżej 0 °C (**Az(OH)**),

powodowało obniżenie T_g całego układu o ponad 180 °C (**PAI-III**). Ponadto, w przypadku otrzymanych poliimidów supramolekularnych (**PESI-III**, **PAI-I**, **PAI-III**) stwierdzono, że wytworzone wiązania wodorowe matryca-chromofor, nie wpływają na podwyższenie wartości temp. zeszklenia. Porównując wartości T_g układów domieszkowanych **PESI-I-a** i **PESI-II-a**, z ich funkcjonalizowanymi odpowiednikami **PESI(CH₃)** i **PESI(F)** stwierdzono, że kowalencyjne przyłączenie azochromoforu do łańcucha głównego polimeru powodowało podwyższenie T_g o ok. 50 °C.

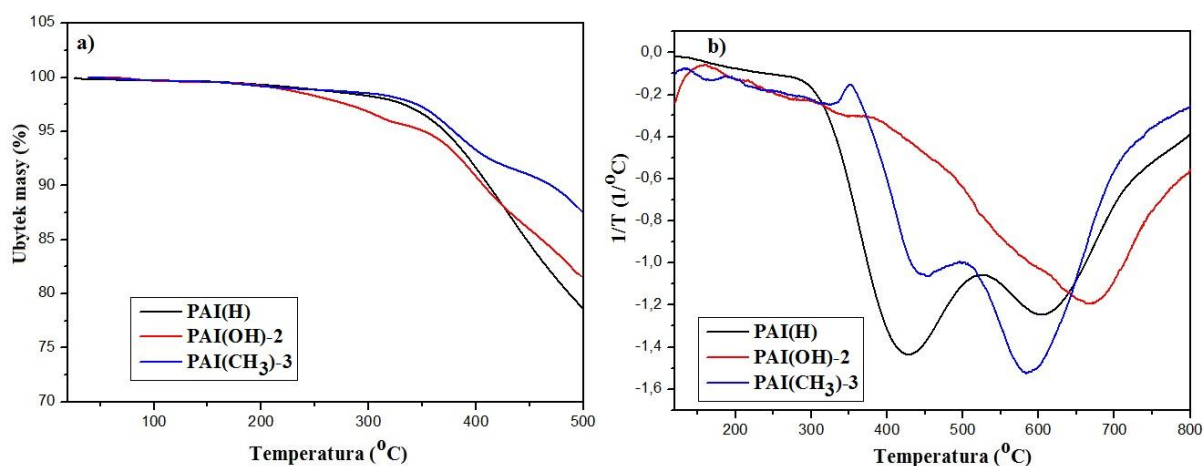
Należy zauważyć, że wartości T_g otrzymane eksperymentalnie wykazują doskonałe dopasowanie do wartości otrzymanych metodą teoretyczną, wykorzystującą wzór Fox'a. Dobre dopasowanie wskazuje po pierwsze, na całkowite odparowanie rozpuszczalnika z materiału, świadczące o dobrym przygotowaniu próbki do badań. Po drugie, potwierdza możliwość wykorzystania wzoru Fox'a do określania wartości T_g polimerów, w których azobarwnik nie jest połączony wiązaniem kowalencyjnym z matrycą polimerową. Podejście teoretyczne może być przydatnym narzędziem do (i) przewidywania T_g amorficznych układów zawierających niekowalencyjnie przyłączony azobarwnik, przy znajomości jedynie temperatur zeszklenia i zawartości składników mieszaniny, (ii) określenia zawartości barwnika w układzie, w celu otrzymania materiału o pożądanej wartości T_g .

4.3.2. Stabilność termiczna

Stabilność termiczną otrzymanych polimerów badano metodą termogravimetryczną (TGA). Rejestrowano ubytek masy podczas dynamicznego ogrzewania próbki w atmosferze gazu obojętnego. Na podstawie otrzymanych termogramów wyznaczono temperatury 5 i 10% ubytku masy ($T_{5\%}$, $T_{10\%}$), które przyjmuje się jako temperatury początku rozkładu termicznego polimeru oraz określono pozostałość próbki po ogrzaniu do temp. 500 °C. Z krzywych różniczkowych (DTG) odczytano temperatury maksymalnej szybkości rozkładu ($T_{maks.}$).

4.3.2.1. Stabilność termiczna azopoliamidoimidów funkcjonalizowanych

Poliamidoimidy charakteryzowały się wysokimi temperaturami początku rozkładu termicznego, które wynosiły powyżej 330 °C ($T_{5\%}$) i 400 °C ($T_{10\%}$). Jedynie polimery **PAI(CH₃)** i **PAI(CH₃)-2** wykazywały $T_{5\%}$ poniżej 300 °C (rys. 62a, tabela 9).



Rys. 62. Krzywe termograwimetryczne (a) ubytek masy w funkcji temperatury, (b) krzywa różniczkowa DTG **PAI(H)**, **PAI(OH)-2** i **PAI(CH₃)-3**

Tabela 9. Stabilność termiczna azopoliamidoimidów funkcjonalizowanych

Polimer	$T_{5\%}$ ^a [°C]	$T_{10\%}$ ^b [°C]	$T_{maks.}$ ^c [°C]	Pozostałość masy w 500 °C
PAI(H)	371	412	429; 606	79
PAI(F)	361	412	418; 625	82
PAI(CH₃) ^[160]	258	389	—	33*
PAI(OH)	335	367	356; 575	78
PAI(CH₃)-2	290	407	434; 598	82
PAI(OH)-2	352	407	662	82
PAI(CH₃)-3	380	470	448; 587	88
PAI(OH)-3	333	372	376; 572	80

^{a,b} Temperatura 5 i 10 % ubytku masy
^c Temperatura najszybszego ubytku masy, monitorowana przez DTG
 * w temp. 600 °C

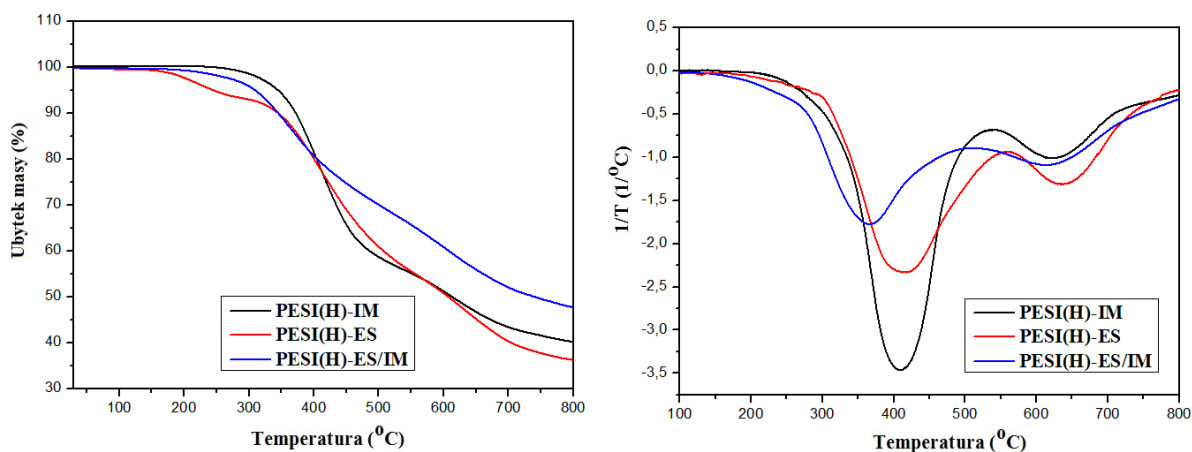
Obserwowano wpływ liczby grup azobenzenowych w merze, na stabilność polimerów. Poliamidoimidy zawierające dwa chromofory w jednostce powtarzalnej (**PAI(CH₃)**, **PAI(OH)**), wykazywały niższe wartości $T_{5\%}$, niż poliimidy z jedną grupą azobenzenową (**PAI(CH₃)-2**, **PAI(OH)-2** i **PAI(CH₃)-3**, **PAI(OH)-3**). Natomiast, nie obserwowano wpływu podstawnika w grupie azobenzenowej oraz miejsca przyłączenia azobarwnika, na stabilność

poliamidoimidów. Wysoka stabilność termiczna, może wynikać z obecności pierścieni amidowych zdolnych do tworzenia wiązań wodorowych oraz dużego upakowania pierścieni fenyłowych w łańcuchu głównym polimeru. Ponadto, tworzenie międzyłańcuchowych wiązań wodorowych może dodatkowo poprawiać właściwości termiczne.

Otrzymane polimery wykazywały dwustopniowy przebieg rozkładu termicznego (z wyjątkiem **PAI(OH)-2**) (rys. 62b, tabela 9). Pierwszy etap rozkładu w granicach 356-434 °C był związany z destrukcją grup azowych, natomiast w 572-662 °C następowała degradacja łańcucha głównego polimeru ^[75,161]. Poliamidoimidy charakteryzowały się wysoką pozostałością masy polimeru w temp. 500 °C, powyżej 78 %. Jedynie **PAI(CH₃)** wykazywał niższą pozostałość równą 33% w temp. 600 °C.

4.3.2.2. Stabilność termiczna azopoliestroimidów funkcjonalizowanych

Poliestroimidy charakteryzowały się temperaturą początku rozkładu termicznego powyżej 294 °C ($T_{5\%}$) i 338 °C ($T_{10\%}$). Jedynie **PESI(H)-IM** wykazywał niższą wartość $T_{5\%}$ równą 246 °C (tabela 10).



Rys. 63. Krzywe termograwimetryczne (a) ubytek masy w funkcji temperatury, (b) krzywa różniczkowa DTG **PESI(H)-IM, PESI(H)-ES i PESI(H)-ES/IM**

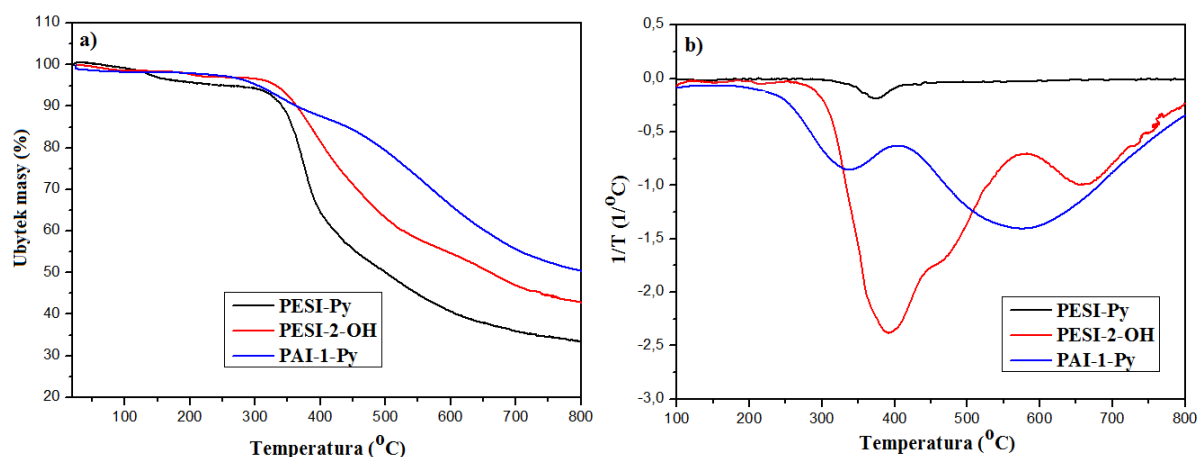
Tabela 10. Stabilność termiczna azopoliestroimidów funkcjonalizowanych

Polimer	T _{5%} ^a [°C]	T _{10%} ^b [°C]	T _{maks.} ^c [°C]	Pozostałość masy w 500 °C
PESI(F)	307	338	309; 380	67
PESI(H)	303	325	309; 376	59
PESI(CH₃)	295	352	352; 592	63
PESI(OH)	294	342	345; 457; 587	55
PESI(H)-ES	345	372	409; 623	59
PESI(H)-IM	246	345	416; 439	61
PESI(H)-ES/IM	310	345	367; 617	70
^{a,b} Temperatura 5 i 10 % ubytku masy				
^c Temperatura najszybszego ubytku masy, monitorowana przez DTG				

Nie obserwowano wpływu podstawnika w grupie azobenzenowej na stabilność termiczną polimerów. Biorąc pod uwagę miejsce przyłączenia grup azobenzenowych w łańcuchu głównym stwierdzono, że azobenzen umieszczony między pierścieniami imidowymi powoduje obniżenie stabilności termicznej, natomiast wprowadzenie ugrupowań azowych między grupy estrowe wpływa na podwyższenie T_{5%} (rys. 63a, tabela 10). Stabilność termiczna poliestroimidów była niższa niż poliamidoimidów m.in., ze względu na tworzące się międzylańcuchowe wiązania wodorowe pomiędzy grupami amidowymi, wpływające na podwyższenie temperatury początku rozkładu termicznego. Biorąc pod uwagę wpływ elementów budowy dwóch grup poliestroimidów stwierdzono, że obniżenie stabilności termicznej jest związane z obecnością alifatycznego ugrupowania w łańcuchu głównym (seria polimerów **PESI(X)**). Efekt obniżenia stabilności termicznej poliimidów poprzez wprowadzenie giętkich elementów w łańcuchu głównym, jest opisany w literaturze [16,63], natomiast jak dotąd nie interpretowano wzrostu stabilności termicznej poliimidów, w kontekście możliwości tworzenia międzylańcuchowych wiązań wodorowych. Poliestroimidy wykazywały dwu lub trójstopniowy (**PESI(OH)**) przebieg rozkładu termicznego (rys 63b, tabela 10). Podobnie jak w przypadku poliamidoimidów, pierwszy etap w granicach 309-416 °C był związany z degradacją grup azowych, natomiast drugi i trzeci w zakresie 376-623 °C wynikał z degradacji łańcucha głównego polimeru [75,161]. Poliestroimidy wykazywały niższe pozostałości masy w temp. 500 °C, które mieściły się w zakresie 55-70 %.

4.3.2.3. Stabilność termiczna matryc poliimidowych

Matryce polihydroksyimidowe i poliamidoimidowe charakteryzowały się temp. 5% ubytkiem masy powyżej 300 °C (prócz **PESI-Py**) i 10% powyżej 340 °C (rys. 64a, tabela 11). Wartości $T_{5\%}$ uzyskane dla poliestroimidów mogą sugerować, że obecność grup hydroksylowych powoduje wzrost stabilności termicznej, w porównaniu z **PESI-Py** zawierającym pierścień pirydyny w łańcuchu głównym. Wprowadzenie pierścieni pirydyny do łańcucha głównego polimeru, na ogół powoduje wzrost stabilności termicznej ^[90], czego nie obserwowano w otrzymanych poliimidach. W przypadku **PESI-Py** $T_{5\%}$ następował przy 254 °C, co może być związane z obecnością zarówno pierścienia pirydyny, jak i alifatycznych ugrupowań w łańcuchu głównym, odpowiedzialnych za obniżenie początku rozkładu termicznego.



Rys. 64. Krzywe termograwimetryczne (a) ubytek masy w funkcji temperatury, (b) krzywa różniczkowa DTG matryc poliimidowych **PESI-Py**, **PESI-2-OH** i **PAI-1-Py**

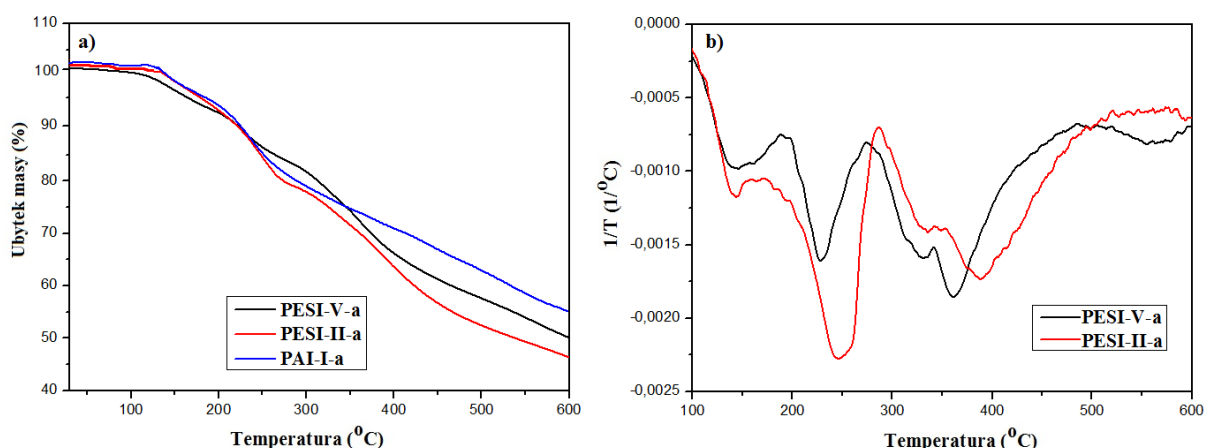
Tabela 11. Stabilność termiczna matryc poliimidowych

Polimer	$T_{5\%}$ ^a [°C]	$T_{10\%}$ ^b [°C]	$T_{maks.}$ ^c [°C]	Pozostałość masy w 500 °C
PESI-1-OH	317	349	382; 635	70
PESI-2-OH	332	364	388; 660	65
PESI-Py	254	341	375	50
PAI-1-Py	304	352	336; 574	79
PAI-2-Py	356	412	454; 565	69
^{a,b} Temperatura 5 i 10 % ubytku masy				
^c Temperatura najszybszego ubytku masy, monitorowana przez DTG				

Poliestroimidy zawierające grupy hydroksylowe charakteryzowały się dwustopniowym przebiegiem rozkładu termicznego (rys. 64b, tabela 11). Ubytek masy przy ok. 385 °C jest związany z termiczną konwersją poliimidu do polibenzoksazolu [162-164]. Natomiast $T_{maks.}$ w zakresie 635-660 °C związana jest z degradacją łańcucha głównego polimeru. Poliestroimidy zawierające w swojej strukturze pierścienie pirydyny, wykazywały jedno lub dwustopniowy przebieg rozkładu termicznego. W przypadku **PAI-1-Py** $T_{maks.}$ przy 336 °C najprawdopodobniej jest związana z rozpadem grup alkoksylowych w łańcuchu bocznym polimeru. Wprowadzenie pierścienia pirydyny do struktury poliimidów, powoduje obniżenie wartości $T_{maks.}$ związanej z degradacją łańcucha głównego (375-574 °C), w porównaniu do polihydroksyimidów (635-660 °C). Pozostałość masy polimeru w temp. 500 °C mieściła się w zakresie 50-79%.

4.3.2.4. Stabilność termiczna układów „gość-gospodarz”

Wybrane układy typu „gość-gospodarz” tj. **PESI-II-a**, **PESI-II-c** oparte na matrycach poliestroimidowych i pochodnej azopirydyny, **PESI-V-a** otrzymany z matrycy poliestroimidowej zawierającej pierścień pirydyny i azobarwnika z grupą fenolową, **PAI-I-a** wykorzystujący matrycę poliamidoimidową zawierającą pierścienie pirydyny w łańcuchu bocznym oraz chromofor z grupą fenolową, poddano badaniom termogravimetrycznym. Jak wiadomo autorce, do tej pory w literaturze nie analizowano stabilności termicznej układów typu „gość-gospodarz”. Polimery supramolekularne i domieszkowane charakteryzowały się temperaturami początku rozkładu termicznego $T_{5\%}$ powyżej 165 °C i $T_{10\%}$ powyżej 220 °C (rys. 65a, tabela 12). Wprowadzenie azobarwnika do matrycy poliimidowej powodowało obniżenie stabilności termicznej układów o ok. 100 °C, w porównaniu z matrycami poliimidowymi **PESI-Py** ($T_{5\%} = 254$ °C), **PESI-2-OH** ($T_{5\%} = 332$ °C) i **PAI-1-Py** ($T_{5\%} = 304$ °C).



Rys. 65. Krzywe termograwimetryczne (a) ubytek masy w funkcji temperatury **PESI-II-a**, **PESI-V-a**, **PAI-I-a** i (b) krzywa różniczkowa DTG **PESI-II-a** i **PESI-V-a**

Tabela 12. Stabilność termiczna układów typu „gość-gospodarz”

Polimer	$T_{5\%}^a$ [°C]	$T_{10\%}^b$ [°C]	$T_{maks.}^c$ [°C]	Pozostałość masy w 500 °C
PESI-II-a	187	224	250; 390	52
PESI-II-c	165	232	249; 375	47
PESI-V-a	175	225	228; 330; 390	57
PAI-I-a	195	222	238	63

^{a,b} Temperatura 5 i 10 % ubytku masy
^c Temperatura najszybszego ubytku masy, monitorowana przez DTG

Układy wykazywały jedno, dwu lub trójstopniowy przebieg rozkładu termicznego (rys. 65b, tabela 12). Pierwszy etap w zakresie 238-250 °C był związany z degradacją azobarwnika. Temperatury przy 375 °C (**PESI-II-c**) i 390 °C (**PESI-II-a**) odpowiadają degradacji łańcucha głównego matrycy poliimidowej (**PESI-Py**). W przypadku **PESI-V-a** obserwowano $T_{maks.}$ przy 330 i 390 °C, co może być związane z termiczną konwersją matrycy polikydroksyimidowej do polibenzoksazolu. Dla **PAI-I-a** i **PESI-V-a** nie obserwowano $T_{maks.}$ związanych z degradacją matryc poliimidowych, ze względu na ich wysokie wartości (tabela 11), przekraczające warunki pomiarowe (zakres do 600 °C). Pozostałość masy w temp. 500 °C mieściła się w zakresie 47-63%.

Porównano stabilność termiczną układów „gość-gospodarz” **PESI-II-a**, **PESI-V-a** i **PAI-II-a** z poliimidami zawierającymi kowalencyjnie przyłączone chromofory, czyli z poliestroimidem **PESI(F)** z atomem fluoru jako podstawnikiem w grupie azobenzenowej i poliamidoimidem **PAI(CH₃)** z azobarwnikiem zawierającym podstawnik metylowy. Niekowalencyjne przyłączenie azobarwnika prowadzi do obniżenia stabilności termicznej ($T_{5\%} < 200$ °C), w porównaniu z poliimidami funkcjonalizowanymi ($T_{5\%} > 250$ °C).

4.4. Badania właściwości absorpcyjnych w zakresie UV-Vis

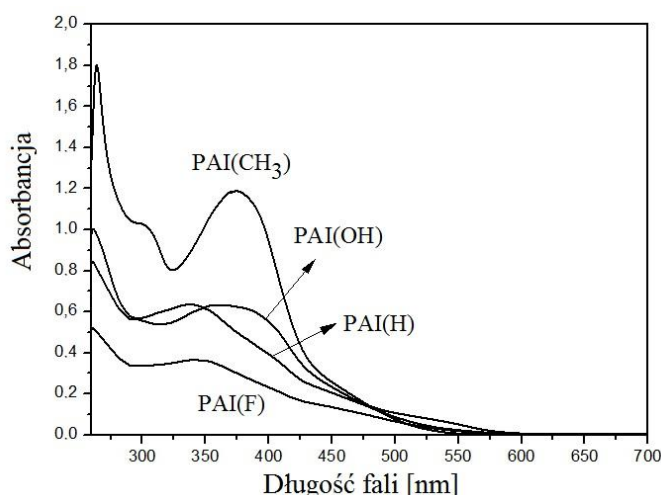
Badania właściwości optycznych otrzymanych polimerów przeprowadzono metodą spektroskopii w zakresie promieniowania UV-Vis. Badania prowadzono w roztworze polimeru w NMP ($c = 10^{-5}$ mol/l) oraz w ciele stałym w postaci warstw polimerowych na podłożu szklanym. Warstwy przygotowano metodą wylewania z roztworu, stosując odpowiednią procedurę wygrzewania, w celu usunięcia NMP. Zakres widmowy dla roztworów polimerów wynosił 260-700 nm, natomiast dla warstw polimerowych 300-700nm. Różnica zakresów widmowych roztworów i warstw polimerowych podyktowana jest absorpcją promieniowania przez podłoże szklane oraz absorpcją NMP. W celu wyznaczenia maksimum drugiego, trzeciego i czwartego pasma absorpcji (λ_{maks}) w roztworze, wykorzystano metodę drugiej pochodnej ($d^2A/d\lambda^2$). Molowe współczynniki absorpcji światła (ε) wyznaczono ze wzoru:

$$\varepsilon = \frac{A}{c \cdot l} \quad (6)$$

gdzie A to wartość maksimum absorpcji, c – stężenie roztworu, a l – grubość warstwy absorbującej.

4.4.1. Właściwości absorpcyjne azopoliamidoimidów funkcjonalizowanych

Poliamidoimidy charakteryzowały się szerokim pasmem absorpcji z dwoma, trzema lub czterema maksimami w roztworze NMP w zakresie 261-520 nm (tabela 13). Absorpcja przy wyższych energiach fali 261-274 nm pochodzi od przejść elektronowych łańcucha głównego, natomiast absorpcja przy 299-520 nm była związana z przejściami $\pi-\pi^*$ i $n-\pi^*$ izomeru *trans* grupy azobenzenowej (rys. 66, 67) ^[17,165].



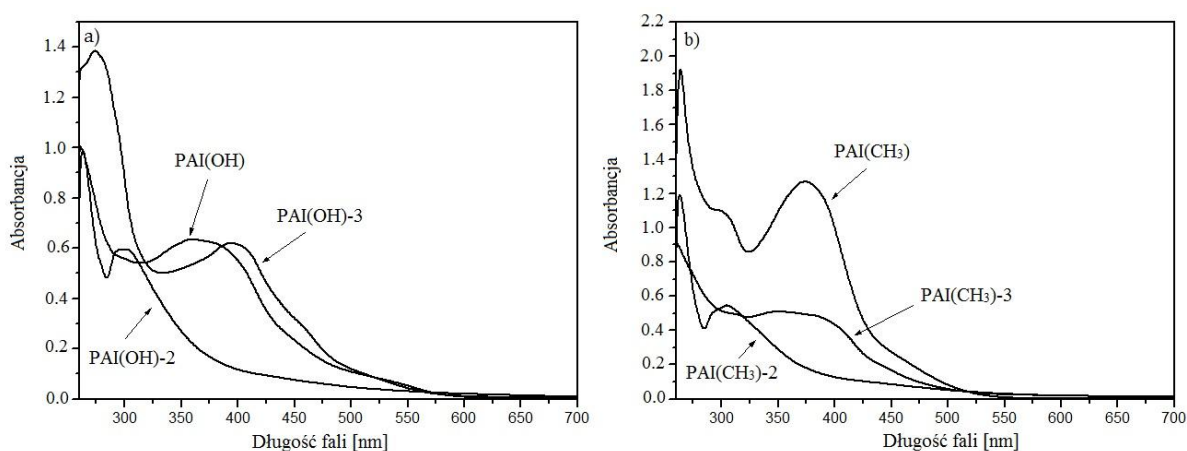
Rys. 66. Widma UV-vis poliamidoimidów zawierających dwie grupy azobenzenowe w merze

Tabela 13. Położenie $\lambda_{\text{maks.}}$ poliamidoimidów w roztworze NMP i w ciele stałym oraz molowe współczynniki absorpcji światła

Polimer	$\lambda_{\text{maks.}}$ [nm] w NMP	$\epsilon \cdot 10^4$ [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹] molowy współczynnik absorpcji	$\lambda_{\text{maks.}}$ [nm] w warstwie
PAI(H)	262, 338	8,4; 6,3	342
PAI(F)	352, 437*	3,5	358
PAI(OH)	261, 361, 520*	10,0; 6,3	360
PAI(CH₃)	263, 303, 374	18,0; 10,3; 11,9	355
PAI(OH)-2	261, 299	9,8; 6,0	poza zakresem
PAI(CH₃)-2	274, 394, 458*	11,8; 5,6	358*, 377*, 452*
PAI(OH)-3	262, 303	13,9; 6,2	poza zakresem
PAI(CH₃)-3	344-410	—	361, 377*
* wartość obliczona z drugiej pochodnej			

Biorąc pod uwagę wpływ podstawnika w grupie azobenzenowej w poliamidoimidach zawierających dwie grupy azobenzenowe w merze stwierdzono, że poliamidoimidy **PAI(OH)** z podstawnikiem hydroksylowym i **PAI(CH₃)** z podstawnikiem metylowym charakteryzowały się batochromowym przesunięciem λ_{maks} w roztworze NMP, w stosunku do pozostałych poliamidoimidów (rys. 66). Porównując absorpcję w roztworze i warstwie polimerowej obserwowano, że **PAI(OH)** i **PAI(CH₃)** wykazywały 10-20 nm hipsochromowe przesunięcie λ_{maks} w ciele stałym. Zmiana położenia pasma absorpcji w kierunku wyższych energii fali w warstwie polimerowej, może być związane z tworzeniem się agregacji typu H grup azobenzenowych [59]. Porównując elektronowe widma absorpcyjne w roztworze NMP

i w warstwie, polimerów zawierających jedną pochodną azobenzenu w merze, nie stwierdzono zmian w charakterze krzywych.



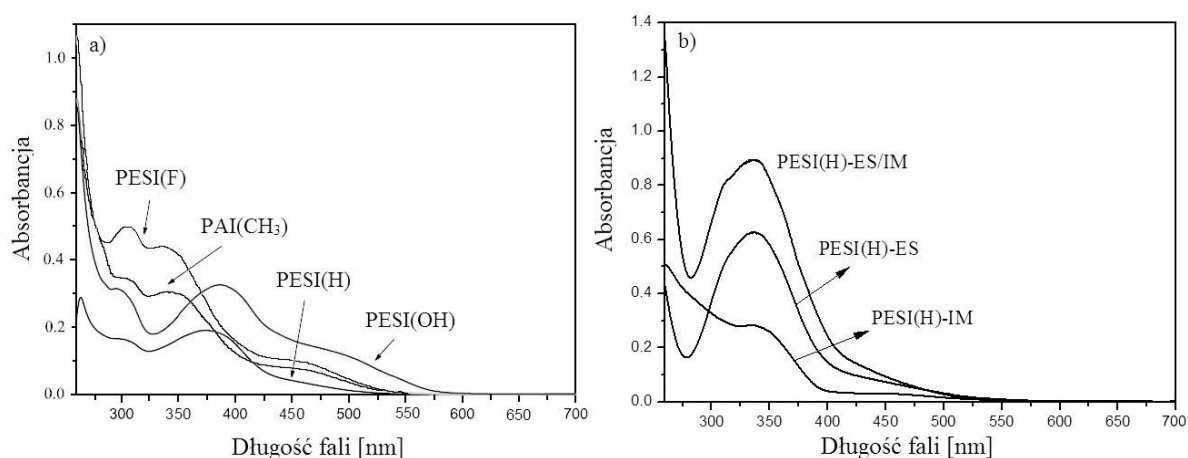
Rys. 67. Widma UV-vis poliamidoimidów zawierających (a) grupy hydroksylowe lub (b) grupy metylowe w ugrupowaniach azobenzenowych w roztworze NMP

Obserwowano znaczny wpływ miejsca przyłączenia azochromoforu na widmo elektronowe. Poliamidoimidy zawierające grupy azobenzenowe między pierścieniami imidowymi **PAI(CH₃)-3**, **PAI(OH)**, wykazywały znaczne przesunięcie λ_{maks} w kierunku wyższych energii fali (ok. 300 nm) (rys. 67). Przyczyną tak znacznej zmiany położenia λ_{maks} mogą być międzyłańcuchowe wiązania wodorowe, których obecność potwierdzono w rozdziale 4.2.1. Polimery zawierające grupy azobenzenowe między grupami amidowymi wykazywały λ_{maks} w zakresie 394-458 nm (rys. 67).

4.4.2. Właściwości absorpcyjne azopoliestroimidów funkcjonalizowanych

Poliestroimidy z kowalencyjnie przyłączonymi pochodnymi azobenzenu wykazywały trzy bądź cztery pasma absorpcji w NMP w zakresie 261-479 nm (rys. 68, tabela 14). Silna absorpcja w zakresie 336-387 nm jest związana z przejściami elektronowymi $\pi-\pi^*$, a absorpcja w zakresie 444-479 nm z przejściami $n-\pi^*$ izomeru *trans* grupy azobenzenowej. Pasma absorpcji przy niższych długościach fali 261-306 nm jest charakterystyczne dla przejść elektronowych łańcucha głównego polimeru. Poliestroimidy zawierające grupy azobenzenowe między grupami estrowymi i/lub imidowymi charakteryzowały się jednym

pasmem absorpcji przy ok. 335 nm, związanym z przejściami elektronowych izomeru *trans* grupy azobenzenowej (rys. 68).

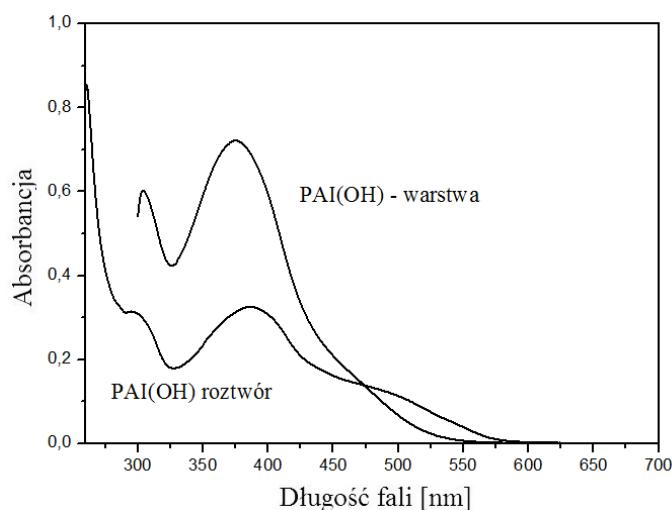


Rys. 68. Widma UV-vis poliestroimidów zawierających grupę azobenzenową między grupami (a) imidowymi, (b) estrowymi i/lub imidowymi

Tabela 14. Położenie λ_{maks} poliestroimidów w roztworze NMP i w ciele stałym oraz molowe współczynniki absorpcji światła

Polimer	λ_{maks} [nm] w NMP	$\epsilon \cdot 10^4$ [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹] molowy współczynnik absorpcji	λ_{maks} [nm] w warstwie
PESI(F)	261, 305, 336, 448*	10,6; 5,0; 4,4	312, 347, 449*
PESI(H)	264, 306*, 374, 473*	3,0; 2,4	314, 340, 352*
PESI(CH₃)	261, 305*, 341, 444*	3,4; 3,0	309, 348, 447*
PESI(OH)	295, 382, 479*	3,1; 3,3	304, 375
PESI(H)-ES	336	6,3	352
PESI(H)-IM	334	2,8	337
PESI(H)-ES/IM	337	8,9	351
* wartość obliczona z drugiej pochodnej			

Azodiaminy, które posłużyły do otrzymania poliestroimidów charakteryzowały się λ_{maks} przy ok. 444 nm (rozdział 4.1.1.2). Przyłączenie pochodnych azobenzenu do łańcucha polimeru, powodowało znaczne przesunięcie λ_{maks} przejść elektronowych π - π^* izomeru *trans* grupy azobenzenowej (57-110 nm), w stronę wyższych energii fali. Znaczne zmiany położenia pasma absorpcji polimerów w stosunku do monomerów, są konsekwencją zmiany otoczenia elektronowego zmniejszającego polarność związku [2,86].

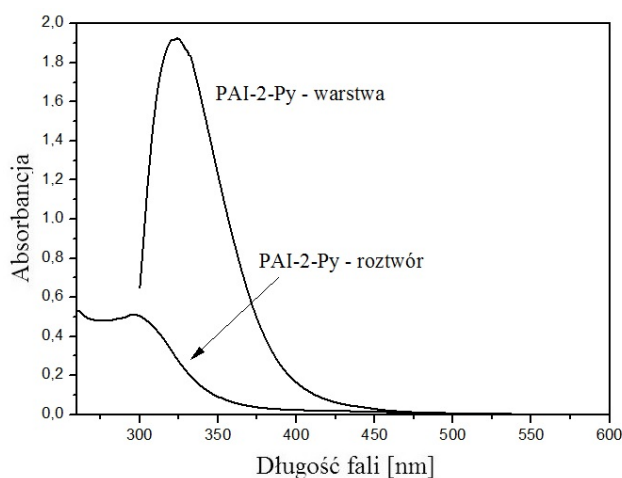


Rys. 69. Widma UV-vis **PESI(OH)** w warstwie polimerowej i roztworze NMP

Porównując położenie λ_{maks} poliestroimidów w warstwie polimerowej i roztworze stwierdzono, że **PESI(OH)** z podstawnikiem hydroksylowym w grupie azobenzenowej i **PESI(H)** bez podstawnika, wykazywały hipsochromowe przesunięcie odpowiednio 7 i 34 nm. Pozostałe polimery charakteryzowały się niewielkim 3-16 nm batochromowym przesunięciem λ_{maks} (rys. 69).

4.4.3. Właściwości absorpcyjne układów „gość-gospodarz”

Matryce poliimidowe z grupami estrowymi i amidowymi absorbowwały promieniowanie w zakresie 261-350 nm (roztwór NMP), związane z przejściami elektronowymi łańcucha głównego polimeru [30].

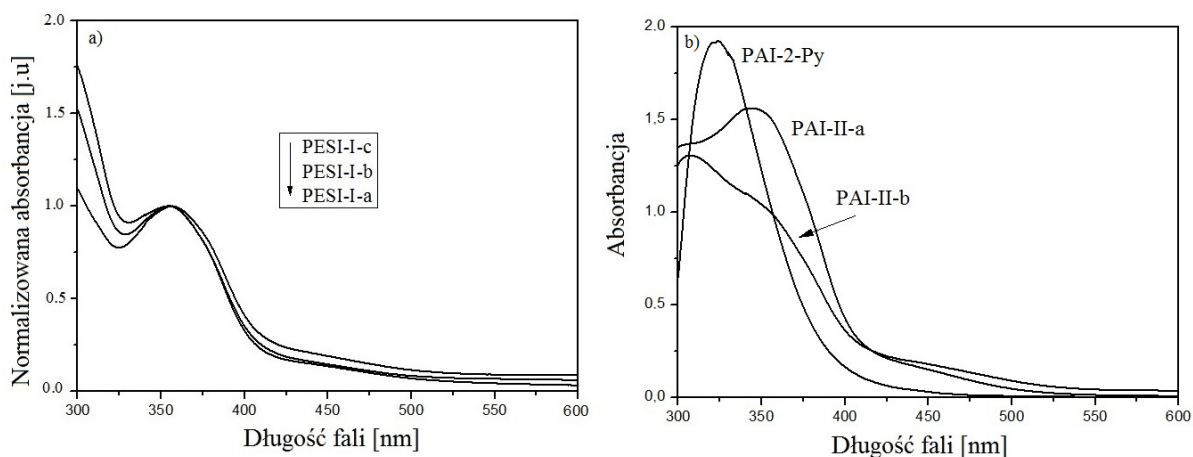


Rys. 70. Widma UV-vis **PAI-2-Py** w warstwie polimerowej i w roztworze NMP

Widma UV-vis matryc poliamidoimidowych w warstwie, wykazały obecność międzyłańcuchowych wiązań wodorowych. Maksimum pasma absorpcji było przesunięte batochromowo w stosunku do absorpcji w roztworze i wyniosło 330 oraz 324 nm, odpowiednio dla **PAI-1-Py** i **PAI-2-Py** (rys. 70).

Tabela 15. Położenie λ_{maks} układów supramolekularnych i domieszkowanych w ciele stałym i zastosowanych azobarwników w roztworze NMP

Polimer	λ_{maks} [nm] w warstwie	Barwnik	λ_{maks} barwnika [nm] w NMP
PESI-I-a PESI-I-b PESI-I-c	357 356 355	Az(CH ₃)	358
PESI-II-a PESI-II-b PESI-III-c	352 353 353	Az(F)	357; 488
PESI-III-a PESI-III-b PESI-III-c	358 360 362	AzPy(OH)	358
PESI-IV-a PESI-IV-b PESI-IV-c	351 362 355	AzPy(F)	397
PESI-V-a PESI-V-b PESI-V-c	358* 359* 366*	AzPy(F)	397
PAI-I-a PAI-I-b PAI-I-c	342 341 315	Az(CH ₃)	358
PAI-II-a PAI-II-b PAI-II-c	343 344 306	Az(CH ₃)	358
PAI-III-b PAI-III-c	334 306	Az(OH)	353; 438
* wartość obliczona z drugiej pochodnej			



Rys. 71. Widma UV-vis azopolimerów opartych na matrycach (a) poliestroimidowych (**PESI-I**) i (b) poliamidoimidowych (**PAI**) oraz matrycy **PAI-2-Py** w warstwie polimerowej

Azobarwniki wykorzystane do otrzymania azopoliimidów charakteryzowały się λ_{maks} w zakresie 353-488 nm (tabela 15). Połączenie chromoforu z matrycą polimerową powodowało pojawienie się pasma absorpcji w zakresie 334-366 nm (prócz **PAI-I-c**, **PAI-II-c** i **PAI-III-c**) (tabela 15), związanego z przejściami elektronowymi izomeru *trans* grupy azobenzenowej. Polimery zawierające azobarwnik z grupą fenolową (**PESI-IV**, **PESI-V** i **PAI-I**) wykazywały hipsochromowe przesunięcie λ_{maks} w zakresie 17-46 nm, w porównaniu z absorpcją chromoforu. Przesunięcie maksimum pasma absorpcji może być związane z tworzeniem wiązań wodorowych matryca–chromofor. Oddziaływania wodorowe powodują przesunięcie batochromowe pasm związanych z przejściami π - π^* i hipsochromowe pasm związanych z przejściami n - π^* [166]. Ponadto, wprowadzenie barwnika do łańcucha polimerowego wpływa na zmianę otoczenia elektronowego, co w efekcie prowadzi do zmiany widma UV-vis. Podobny efekt obserwowano w poliimidach zawierających kowalencyjnie przyłączone pochodne azobenzenu [86,89] i azopoliimidach funkcjonalizowanych opisanych w rozdziałach 4.1.2.1 i 4.1.2.2. Żadnego przesunięcia λ_{maks} nie obserwowano dla polimerów otrzymanych z matrycy poliestroimidowej zawierającej pierścień pirydyny i azobarwnika z grupą alkoksylową (**PESI-III**), pomimo tworzenia wiązań wodorowych między matrycą a chromoforem. Brak zmiany położenia λ_{maks} może być związany z polarnością azobarwnika [30] lub występowaniem wiązania wodorowego między pierścieniami pirydyny polimeru, a końcami długich łańcuchów alifatycznych chromoforu, które tworzą się z dala od ugrupowania --N=N-- . Podobnie, w przypadku układów domieszkowanych **PESI-I** i **PESI-II** otrzymanych z matryc polihydroksyimidowych i barwników z grupami fenolowymi, nie obserwowano przesunięcia λ_{maks} po wprowadzeniu azobarwnika do matrycy polimerowej

(tabela. 15). Wraz ze wzrostem zawartości barwnika w układzie, nie obserwowano zmiany w położeniu λ_{maks} azopoliestroimidów typu „gość-gospodarz” (rys. 71a).

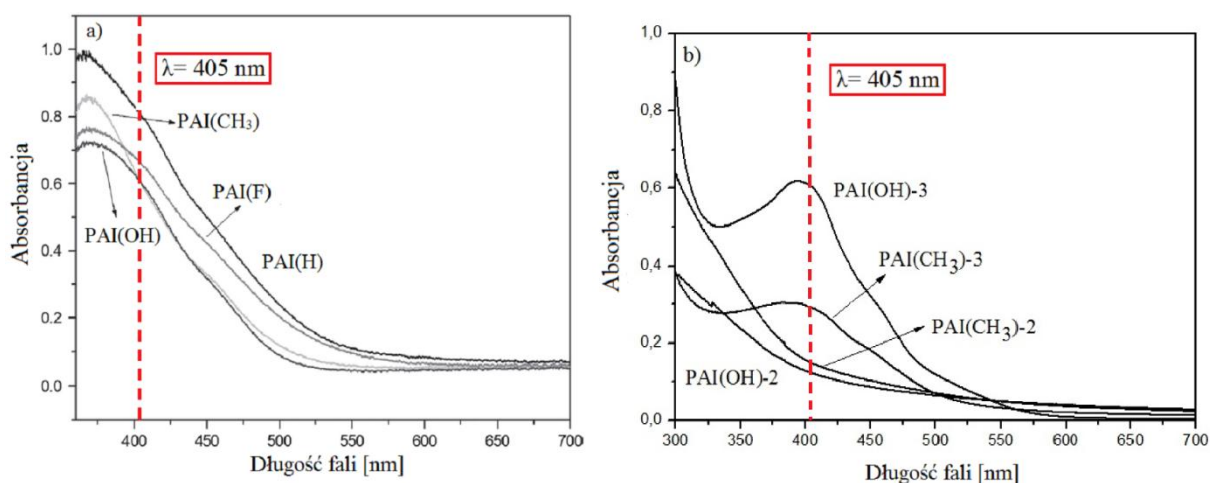
Ciekawą sytuację obserwowano w poliamidoimidach otrzymanych z azochromoforu z grupą fenolową i matrycy zawierającej pierścienie pirydyny w łańcuchu bocznym (**PAI-I**) lub w łańcuchu głównym (**PAI-II**), jak również w poliimidach **PAI-III** otrzymanych z matrycy z pierścieniami pirydyny w łańcuchu głównym i azobarwnika z grupą alkoksylową. Na ogół wzrost zawartości azobarwnika w układzie powoduje batochromowe przesunięcie λ_{maks} , które jest związane ze zjawiskiem agregacji chromoforów [18,41,59]. W przypadku wspomnianych polimerów (**PAI-I**, **PAI-II**, **PAI-III**) obserwowano odwrotny efekt, czyli hipsochromowe przesunięcie λ_{maks} oraz zmianę charakteru widma (rys. 71b). Jak dowodzą badania spektroskopowe (NMR, FTIR), matryce poliamidoimidowe tworzą międzyłańcuchowe wiązania wodorowe, co zostało przedstawione w rozdziale 4.2.2. Na widmie UV-vis matrycy polimerowej **PAI-2-Py** w cieple stałym obserwowano pasmo absorpcji przy 324 nm (rys. 71b), które jest związane z przejściami elektronowymi łańcucha głównego polimeru, powiązanego międzyłańcuchowymi wiązaniami wodorowymi. Wprowadzenie dużej ilości azobarwnika (1:1,5 lub 1:2 mmol matryca:chromofor) do struktury polimeru (**PAI-II-a**, **PAI-II-b** i **PAI-III-a**) może prowadzić do rozsunienia łańcuchów polimerowych, a zarazem zmniejszenia siły oddziaływań wodorowych. Dlatego na widmach UV-vis obserwowano λ_{maks} przy 334-344 nm pochodzące od azobarwnika. Natomiast wprowadzenie mniejszej ilości azochromoforu (1:1 mmol matryca:chromofor) do struktury polimeru (**PAI-I-c**, **PAI-II-c** i **PAI-III-c**) może być niewystarczające, aby ograniczyć tworzenie międzyłańcuchowych wiązań wodorowych, w wyniku czego obserwowano zmianę charakteru widma. Zatem, maksimum pasma absorpcji przy 306 nm (**PAI-II-c** i **PAI-III-c**) i 315 nm (**PAI-I-c**) pochodzi od przejść elektronowych łańcucha głównego polimeru tworzącego międzyłańcuchowe wiązania wodorowe, które silnie nakładają się na absorpcję pochodzącą od izomeru *trans* grupy azobenzenowej (rys. 71b).

4.5. Fotoindukowana dwójłomność azopoliimidów

Badania fotoindukowanej dwójłomności zostały przeprowadzone zgodnie z opisem zawartym w rozdziale 3.4.2. W eksperymentach wykorzystano wiązkę wzbudzącą o długości fali 405 lub 445 nm i $I = 50\text{--}150 \text{ mW/cm}^2$. Warunki pomiarowe zostały wybrane tak, by efektywnie indukować zmiany współczynnika załamania światła w badanych materiałach. Część otrzymanych wyników została opisana w pracach [1,2,4,5].

4.5.1. Fotoindukowana dwójłomność azopoliamidoimidów funkcjonalizowanych

Fotoindukowana dwójłomność w poliamidoimidach funkcjonalizowanych generowano wiązką o długości fali 405 nm i natężeniu 75 mW/cm^2 [2,4]. Długość fali wiązki wzbudzającej przypadła na okolice maksimum pasma absorpcji większości warstw poliamidoimidowych, jedynie dla **PAI(CH₃)-2** i **PAI(OH)-2** znajdowała się na zboczu tego pasma. Widma warstw poliamidoimidowych w zakresie UV-vis, z zaznaczoną długością fali światła wzbudzającego przedstawiono na rys. 72.



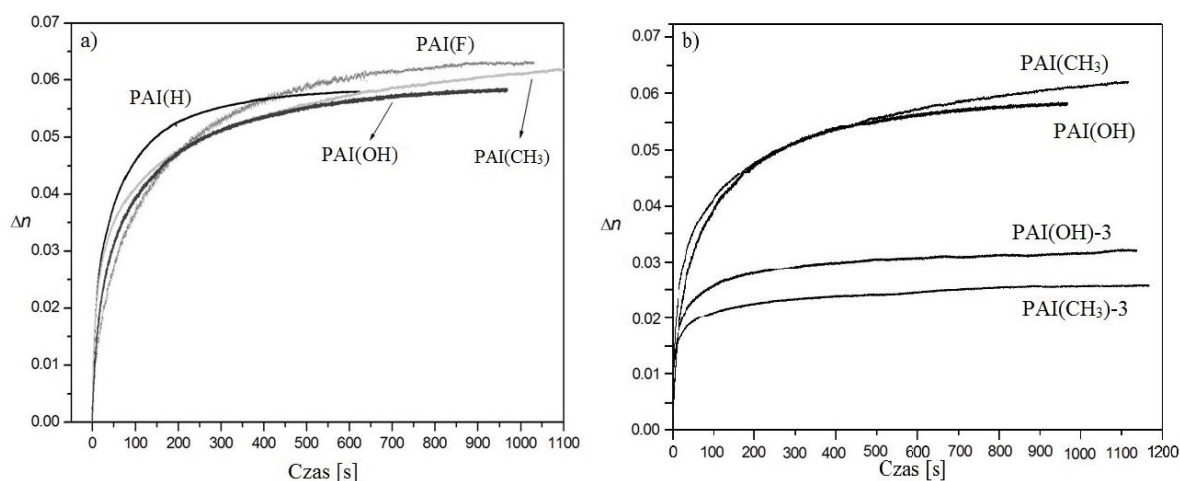
Rys. 72. Widma w zakresie UV-vis warstw poliamidoimidów funkcjonalizowanych zawierających (a) dwie lub (b) jedną grupę azobenzenową w merze

Współczynniki absorpcji światła (α) wyznaczono z zależności $\alpha = A \cdot d^{-1}$, gdzie A to absorpcja polimeru, a d – grubość warstwy. Wartości współczynników absorpcji światła przy długości fali 405 nm (α_{405}) w warstwach poliimidowych zebrano w tabeli 16. Warstwy

poliamidoimidowe zawierające dwie grupy azobenzenowe w merze charakteryzowały się znacznie wyższymi wartościami współczynnika absorpcji ($1\text{--}2,5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$), niż warstwy zawierające jedną pochodną azobenzenu ($3\text{--}7 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$). Najniższe wartości α_{405} wynoszące $3,0$ i $3,5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, wykazywały odpowiednio **PAI(OH)-2** i **PAI(CH₃)-2**.

Tabela 16. Wartości współczynników absorpcji światła o długości fali 405 nm dla warstw poliamidoimidowych

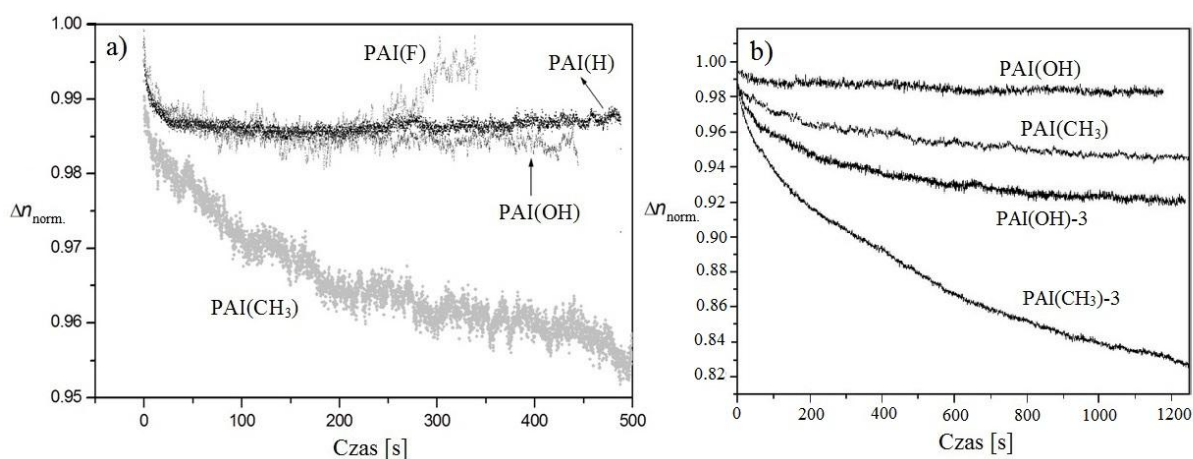
Polimer	$\alpha_{405} [\text{cm}^{-1}]$
PAI(H)	$1,0 \times 10^5$
PAI(F)	$2,5 \times 10^5$
PAI(CH₃)	$1,0 \times 10^5$
PAI(OH)	$1,1 \times 10^5$
PAI(CH₃)-2	$3,5 \times 10^4$
PAI(OH)-2	$3,0 \times 10^4$
PAI(CH₃)-3	$7,0 \times 10^4$
PAI(OH)-3	$6,0 \times 10^4$



Rys. 73. Krzywe narastania fotoindukowanej dwójłomności poliamidoimidów funkcjonalizowanych zawierających azochromofory między (a) grupami amidowymi i imidowymi oraz (b) grupami amidowymi w porównaniu z **PAI(CH₃)** i **PAI(OH)**

W poliamidoimidach zawierających dwa azochromofory w merze wygenerowano wysokie wartości dwójłomności w zakresie $0,055\text{--}0,06$, niezależnie od rodzaju podstawnika w grupie azobenzenowej (rys 73a). Typ zastosowanego podstawnika wpłynął natomiast na dynamikę narastania dwójłomności. Najszybszy zapis odnotowano dla **PAI(H)** (po ok. 300 s dwójłomność osiągnęła 95% swojej wartości maksymalnej), z kolei **PAI(CH₃)** nie wykazywał nasycenia dwójłomności w czasie trwania eksperymentu ^[2]. Polimery **PAI(OH)-3**

i **PAI(CH₃)-3** zawierające jedno ugrupowanie azobenzenowe między wiązaniami amidowymi, charakteryzowały się ponad dwukrotnie niższą fotoindukowaną dwójłomnością ($\Delta n = 0,02-0,03$), niż ich odpowiedniki **PAI(OH)** i **PAI(CH₃)** z dwoma grupami azobenzenowym w merze (rys. 73b) [4]. Fotoindukowana dwójłomność osiągnęła stan nasycenia szybciej w **PAI(OH)-3** i **PAI(CH₃)-3** (po ok. 200s), niż w **PAI(OH)** i **PAI(CH₃)** (rys. 73b). Niższe wartości fotoindukowanej dwójłomności **PAI(OH)-3** i **PAI(CH₃)-3** wynikały głównie z mniejszej zawartości grup azobenzenowych w merze. W przypadku polimerów **PAI(OH)-2** i **PAI(CH₃)-2** zawierających grupy azobenzenowe między pierścieniami imidowymi, nie obserwowano zjawiska indukowania dwójłomności nawet przy wykorzystaniu wiązki o natężeniu 150 mW/cm². Biorąc pod uwagę wyniki analizy FTIR (rozdział 4.2.1) można sądzić, że niewydajne procesy fotoizomeryzacji *trans-cis* w **PAI(OH)-2** i **PAI(CH₃)-2** wiążą się z obecnością międzylańcuchowych wiązań wodorowych i prawdopodobnie z niewystarczającą objętością swobodną polimerów, aby mógł zajść proces izomeryzacji. Wprowadzenie ugrupowań azobenzenowych między grupy amidowe ogranicza tworzenie wiązań wodorowych, umożliwiając zarazem izomeryzację azochromoforu przyłączonego między pierścieniami imidowymi w polimerach **PAI(OH)-2** i **PAI(CH₃)-2**. Świadczą o tym ich wysokie wartości fotoindukowanej dwójłomności (rys. 74b).

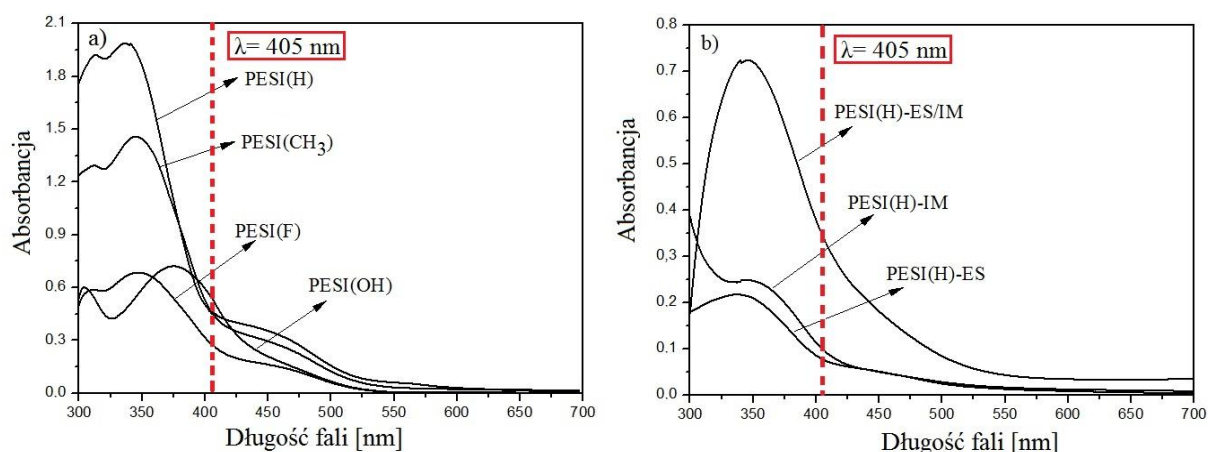


Rys. 74. Unormowane krzywe relaksacji wyindukowanej dwójłomności dla poliamidoimidów funkcjonalizowanych zawierających azochromofory między (a) grupami amidowymi i imidowymi oraz (b) grupami amidowymi w porównaniu z **PAI(CH₃)** i **PAI(OH)**

Poliamidoimidy **PAI(F)**, **PAI(OH)** i **PAI(H)** zawierające dwie grupy azobenzenowe w merze, charakteryzowały się niezwykle stabilną fotoindukowaną dwójłomnością po naświetlaniu (rys. 74a) ^[2]. Po ok. 40s od chwili wyłączenia wiązki wzbudzającej, dwójłomność spadła zaledwie o 1,5% i utrzymywała się na tym poziomie przez kolejne 450 s. Mniejszą stabilność dwójłomności po wyłączeniu wiązki wzbudzającej, w poliamidoimidach zawierających dwa chromofory w merze wykazywał **PAI(CH₃)**, dla którego obserwowano 5-procentowy spadek Δn w ciągu 500s monitorowania (rys. 74a). Efekt ten może być wynikiem wyższej masy tego polimeru ($M_w = 41,2 \cdot 10^3$ g/mol), albo budowy chromoforu tj. obecności podstawnika metylowego. Na rys. 74b zestawiono krzywe relaksacji wyindukowanej dwójłomności zarejestrowane w czasie 20 min od wyłączenia wiązki wzbudzającej, dla poliamidoimidów **PAI(CH₃)-3** i **PAI(OH)-3** posiadających ugrupowania azobenzenowe między grupami amidowymi oraz dla **PAI(CH₃)** i **PAI(OH)**. Zarówno **PAI(CH₃)-3**, jak i **PAI(OH)-3** wykazywały większe spadki Δn (odpowiednio o ok. 8 i 18% po 20 min), niż ich analogi z dwoma chromoforami w merze. Powyższe różnice w procesie relaksacji dwójłomności po naświetlaniu, pomiędzy poliamidoimidami zawierającymi dwie grupy azobenzenowe i poliimidami z chromoforami między grupami amidowymi, mogą wynikać z różnic w budowie łańcucha głównego, tzn. jego sztywniejszej struktury w przypadku **PAI(CH₃)** i **PAI(OH)** ^[4].

4.5.2. Fotoindukowana dwójłomność azopoliestroimidów funkcjonalizowanych

Fotoindukowana dwójłomność poliestroimidów funkcjonalizowanych była generowana wiązką lasera o długości fali 405 nm i natężeniu 100 mW/cm². Długość fali zastosowanej wiązki światła znajdowała się na zboczu pasma absorpcji polimerów (rys. 75), z wyjątkiem **PESI(OH)** dla którego była położona blisko maksimum tego pasma (rys. 75a).

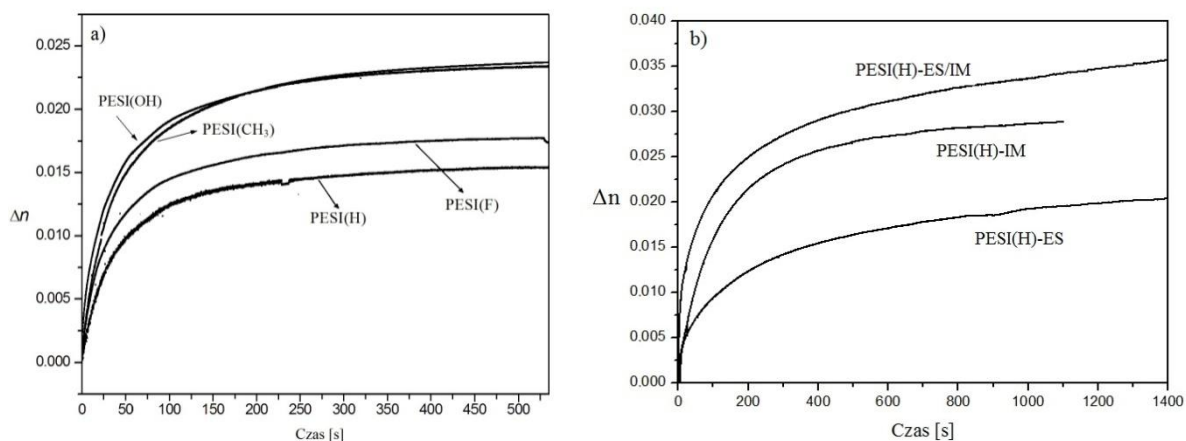


Rys. 75. Widma w zakresie UV-vis warstw poliestroimidów zawierających grupę azobenzenową przyłączoną między grupami (a) imidowymi (b) estrowymi i/lub imidowymi

Wartości współczynników absorpcji warstw poliestroimidów odpowiadające długości fali 405 nm zebrano w tabeli 17. Najwyższe wartości α_{405} wykazywały poliestroimidy, **PESI(OH)** zawierający między pierścieniami imidowymi azobarwnik z grupą hydroksylową oraz **PESI(H)-ES/IM** z dwoma grupami azobenzenowymi między grupą estrową i imidową.

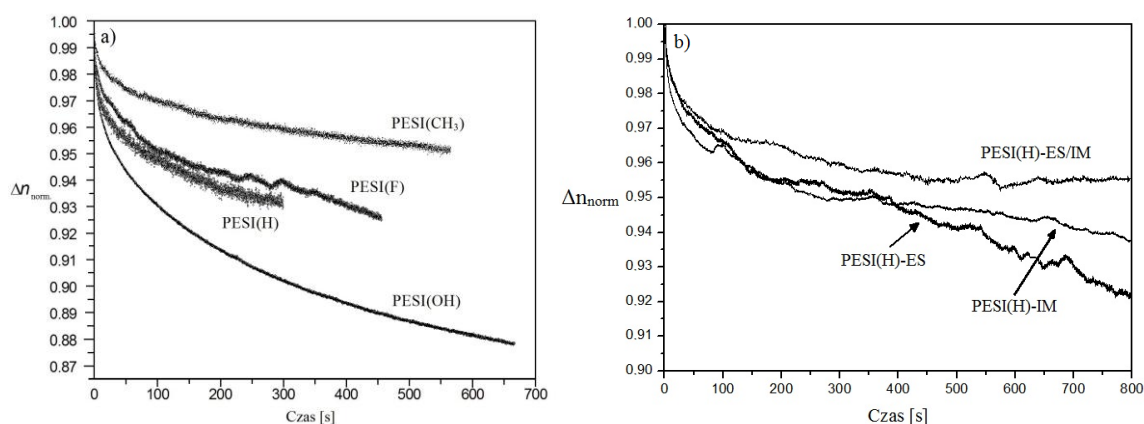
Tabela 17. Wartości współczynników absorpcji światła o długości fali 405 nm dla warstw poliestroimidowych

Polimer	$\alpha_{405} [\text{cm}^{-1}]$
PESI(CH₃)	$2,5 \times 10^4$
PESI(OH)	$3,8 \times 10^4$
PESI(F)	$2,0 \times 10^4$
PESI(H)	$2,2 \times 10^4$
PESI(H)-ES	$2,1 \times 10^4$
PESI(H)-IM	$1,2 \times 10^4$
PESI(H)-ES/IM	$3,5 \times 10^4$



Rys. 76. Krzywe narastania fotoindukowanej dwójłomności poliestroimidów funkcjonalizowanych zawierających azochromofory między (a) grupami imidowymi oraz (b) estrowymi i/lub estrowymi

Porównując wpływ podstawnika w grupie azobenzenowej na wartość wyindukowanej dwójłomności w poliestroimidach zawierających grupę *N*-fenylodietylaminową i chromofory między pierścieniami imidowymi stwierdzono, że najwyższą Δn charakteryzowały się **PESI(OH)** i **PESI(CH₃)** ok. 0,023 (rys. 76a). Co ciekawe, **PESI(CH₃)** wykazał jednakową wartość wyindukowanej dwójłomności jak **PESI(OH)**, przy czym jego współczynnik absorpcji był o 35% niższy w porównaniu do **PESI(OH)** (tabela 17). Wysoka wartość Δn **PESI(CH₃)** może być związana z mało wydajnymi procesami rozporządkowania (takimi jak termiczna izomeryzacja *cis-trans* lub termiczne reorientowanie uporządkowanych chromoforów), które konkurują z procesami porządkującymi ugrupowania azobenzenowe w trakcie naświetlania polimeru wiązką światła ^[1]. Poliestroimidy zawierające chromofor przyłączony między grupami estrowymi i/lub imidowymi wykazywały Δn w zakresie 0,016-0,035, w zależności od miejsca przyłączenia grup azobenzenowych i ich zawartości w merze (rys. 76b). Najwyższą Δn charakteryzował się **PESI(H)-ES/IM** posiadający dwie grupy azobenzenowe w jednostce powtarzalnej, a zarazem najwyższy współczynnik absorpcji światła (tabela 17). Wprowadzenie barwnika między pierścienie imidowe, powodowało generowanie wyższej dwójłomności, niż gdy chromofor był przyłączony między grupami estrowymi, pomimo prawie dwukrotnie niższej wartości α_{405} . Trzeba mieć jednak na uwadze, że **PESI(H)-IM** charakteryzował się bardzo niską masą molową ($M_n < 0,3 \cdot 10^3$ g/mol), która powoduje, że udział grup azobenzenowych położonych na końcach krótkich łańcuchów polimerowych, jest stosunkowo duży. Większa ruchliwość takich chromoforów, w porównaniu z barwnikami umieszczonymi między dwoma pierścieniami imidowymi, może korzystnie wpłynąć na proces generacji dwójłomności. Na podstawie rys. 76b można zauważyć, że polimery **PESI(H)-ES** i **PESI(H)-ES/IM** nie wykazywały nasycenia dwójłomności w ciągu 1400 s, w odróżnieniu od **PESI(H)-IM**.

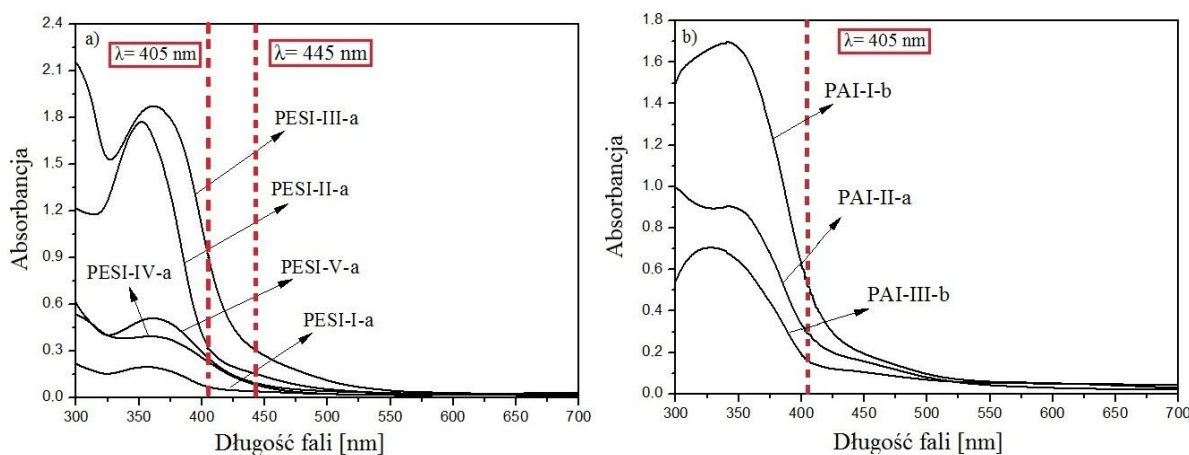


Rys. 77. Unormowane krzywe relaksacji wyindukowanej dwójłomności poliestroimidów funkcjonalizowanych zawierających ugrupowania azobenzenowe między grupami (a) imidowymi, (b) estrowymi i/lub imidowymi

Relaksacja wyindukowanej dwójłomności w poliestroimidach funkcjonalizowanych wynosiła od 4-12% (po 300-800s monitorowania) (rys. 77). W serii poliestroimidów zawierających różne podstawniki w grupie azobenzenowej, najszybszą relaksacją indukowanej dwójłomności charakteryzował się **PESI(OH)**, pomimo najwyższej wartości T_g (170 °C) [1]. Rozpatrując stabilność Δn poliestroimidów zawierających ugrupowania azobenzenowe między grupami estrowymi i/lub imidowymi, wydaje się, że najwyższą stabilnością wyindukowanej dwójłomności charakteryzował się **PESI(H)-ES/IM** z dwoma grupami azowymi w merze, a najniższą **PESI(H)-ES** zawierający barwnik między grupami estrowymi (rys. 77b).

4.5.3. Fotoindukowana dwójłomność układów „gość-gospodarz”

Pomiary fotoindukowanej dwójłomności układów supramolekularnych i domieszkowanych przeprowadzono dla polimerów zawierających największe zawartości azobarwnika (prócz **PAI-I-b** oraz **PAI-III-b**). W badaniach wykorzystano wiązki lasera wzbudzającego o długości fali 405 lub 445 nm i natężeniu w zakresie 75-150 mW/cm². Długość fali zastosowanych wiązek wzbudzających, przypadła na zbocze pasma absorpcji azopolimerów (rys. 78).



Rys. 78. Widma w zakresie UV-vis warstw polimerów „gość-gospodarz” opartych na matrycach
(a) poliestroimidowych i (b) poliamidoimidowych

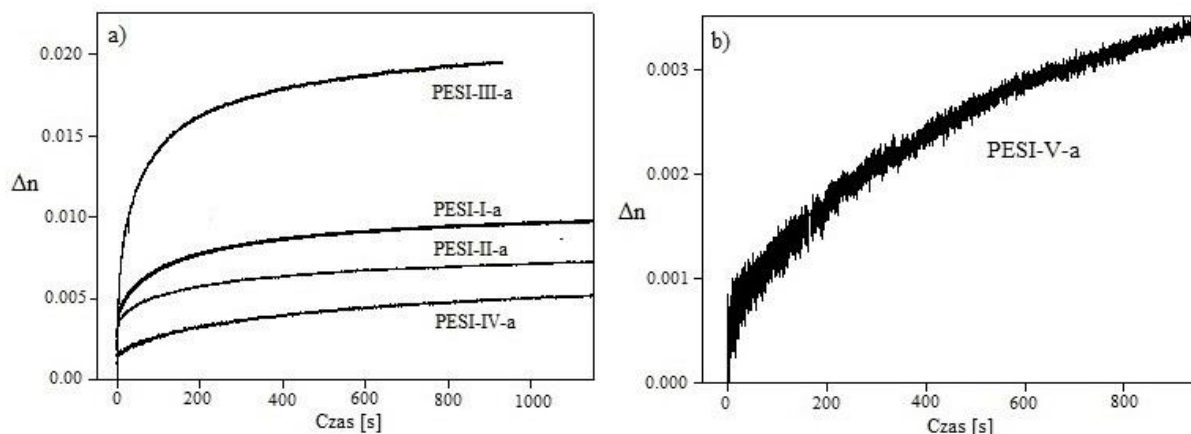
Współczynniki absorpcji α_{405} i α_{445} układów opartych na matrycach poliestroimidowych były wyższe dla polimerów zawierających w swojej strukturze pochodne azopirydyny (**PESI-III-a**, **PESI-IV-a**, **PESI-V-a**), niż pochodne azobenzenu (**PESI-I-a**, **PESI-II-a**)

(tabela 18). Najmniejszą wartość α wykazywał polimer **PESI-II-a**, a najwyższą **PESI-V-a**, co w przypadku **PESI-V-a** jest związane z większą zawartością azobarwnika (1:1,5 mola; matryca:chromofor). Spośród polimerów opartych na matrycach poliamidoimidowych wysokim współczynnikiem absorpcji α_{405} charakteryzował się **PAI-I-b**, zawierający chromofor z łącznikiem alkoksylowym (tabela 18).

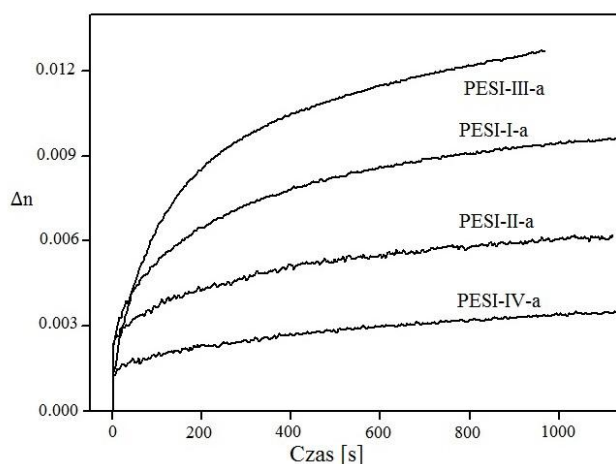
Tabela 18. Wartości współczynników absorpcji światła o długości fali 405 i 445 nm dla warstw polimerów typu „gość-gospodarz”

Polimer	$\alpha_{405} [\text{cm}^{-1}]$	$\alpha_{445} [\text{cm}^{-1}]$
PESI-I-a	$1,1 \times 10^4$	$0,6 \times 10^4$
PESI-II-a	$0,6 \times 10^4$	$0,3 \times 10^4$
PESI-III-a	$2,4 \times 10^4$	$0,9 \times 10^4$
PESI-IV-a	$2,7 \times 10^4$	$1,4 \times 10^4$
PESI-V-a	$4,2 \times 10^4$	$2,2 \times 10^4$
PAI-I-b	$3,4 \times 10^4$	—
PAI-II-a	$3,1 \times 10^4$	—
PAI-III-b	$2,0 \times 10^4$	—

Na rysunkach 79 i 80 przedstawiono krzywe narastania fotoindukowanej dwójłomności dla poliestroimidów typu „gość-gospodarz”, otrzymane w wyniku naświetlania wiązką światła o $\lambda = 405$ lub 445 nm i natężeniu 75 mW/cm², z wyjątkiem **PESI-V-a** [5].



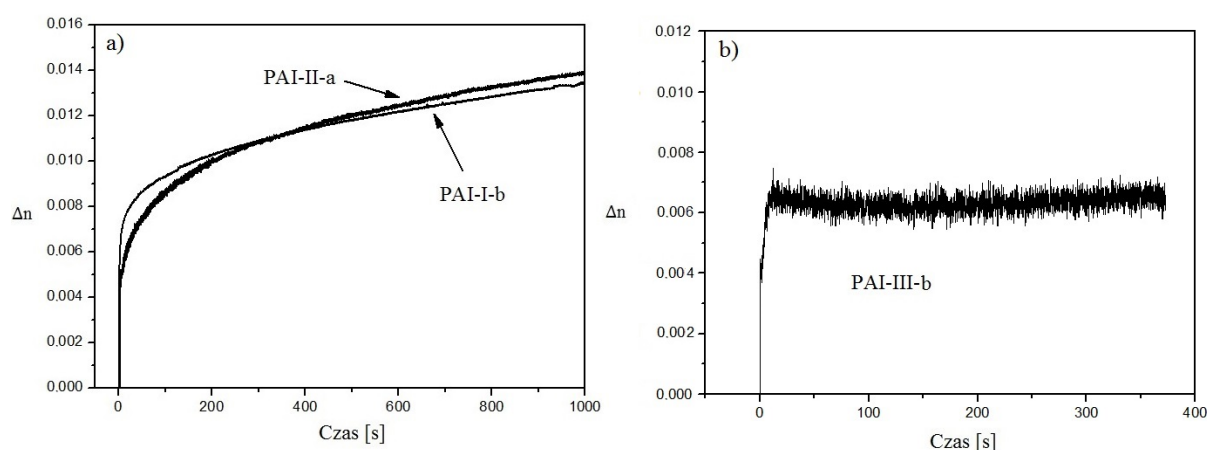
Rys.79. Krzywe narastania fotoindukowanej dwójłomności generowanej wiązką światła $\lambda=405$ nm dla poliestroimidów typu „gość-gospodarz”(a) **PESI-I-a**, **PESI-II-a**, **PESI-III-a**, **PESI-IV-a** ($I=75 \text{ mW/cm}^2$) oraz (b) **PESI-V-a** ($I=150 \text{ mW/cm}^2$)



Rys. 80. Krzywe narastania fotoindukowanej dwójłomności poliestroimidów typu „gość-gospodarz” generowana wiązką światła o $\lambda=445$ nm i $I=75$ mW/cm²

Dla **PESI-V-a** otrzymanego z matrycy z dwoma grupami hydroksylowymi i pochodnej azopirydyny, mierzalny proces zapisu dwójłomności obserwowano jedynie pod wpływem wiązki 405 nm o dużym natężeniu wynoszącym 150 mW/cm². Zarejestrowaną krzywą narastania dwójłomności przedstawia rys. 79b. Biorąc pod uwagę wyniki obliczeń DFT, wytworzenie wiązania wodorowego między grupą OH matrycy **PESI-2-OH** zawierającej dwie grupy hydroksylowe i elektronami π w pierścieniu aromatycznym pochodnej azopirydyny **AzPy(F)**, zmniejsza objętość swobodną potrzebną do zajścia aktu izomeryzacji *trans-cis* (rozdział 4.2.3.). Wartości wygenerowanej dwójłomności pozostałych poliestroimidów mieściły się w granicach 0,003-0,02 ($I=75$ mW/cm²), w zależności od ich budowy chemicznej i długości fali wiązki wzbudzającej. Dla poliestroimidów zawierających pochodne azopirydyny uzyskano niższe wartości Δn wykorzystując wiązkę wzbudzającą 445 nm niż 405 nm, co koreluje z niższymi wartościami współczynników absorpcji warstw polimerowych α_{445} , w porównaniu z α_{405} (tabela 18). Z drugiej strony, **PESI-I-a** i **PESI-II-a** oparte na matrycy z pierścieniem pirydyny i pochodnych azobenzenu, różnice w maksymalnej Δn nie były aż tak duże. Efekt ten wydaje się wynikać m.in. z różnic w absorpcji izomeru *cis*. Ciekawym jest porównanie fotoodpowiedzi układów supramolekularnych **PESI-III-a** i **PESI-IV-a**, które charakteryzują się podobnymi współczynnikami absorpcji α_{405} i znacznie różnymi wartościami Δn . Przyczyna może wynikać z różnej wydajności procesu izomeryzacji *trans-cis* zastosowanych pochodnych azopirydyny **AzPy(F)** i **AzPy(OH)**. Jednak nie bez znaczenia wydaje się być sposób przyłączenia azobarwnika do matrycy polimerowej. W **PESI-IV-a** pierścień pirydyny chromoforu jest bezpośrednio zaangażowany w tworzenie wiązania wodorowego z matrycą, natomiast oddziaływanie wodorowe matryca-chromofor

w **PESI-III-a** odbywa się poprzez grupę hydroksylową barwnika [5]. Jak przedstawiono w części literaturowej (rozdział 3.1.2.), mechanizm izomeryzacji azopirydyny nie został do końca poznany. Doniesienia literaturowe dowodzą, że, termiczna izomeryzacja azopirydyny może być związana z przemieszczeniem pierścienia pirydyny względem wiązania $-N=N-$ [24]. Ponadto, azopoliimidy w których pierścień pirydyny azobarwnika brał udział w tworzeniu wiązania wodorowego z matrycą, wykazywały niskie wartości wydajności dyfrakcji i raczej nie tworzyły powierzchniowych siatek reliefowych, w odróżnieniu od poliimidów w których wiązanie wodorowe było wytworzone poprzez grupę hydroksylową umieszczoną na końcu alkoksylowego łańcucha [99,142]. Dlatego, w przypadku **PESI-IV-a**, wytworzenie wiązania wodorowego między grupą OH matrycy poliimidowej, a pierścieniem pirydyny azochromoforu może znacznie ograniczać możliwość izomeryzacji barwnika. Wydaje się, że cechy strukturalne azobarwnika mają kluczowe znaczenie w procesie fotoorientacji.

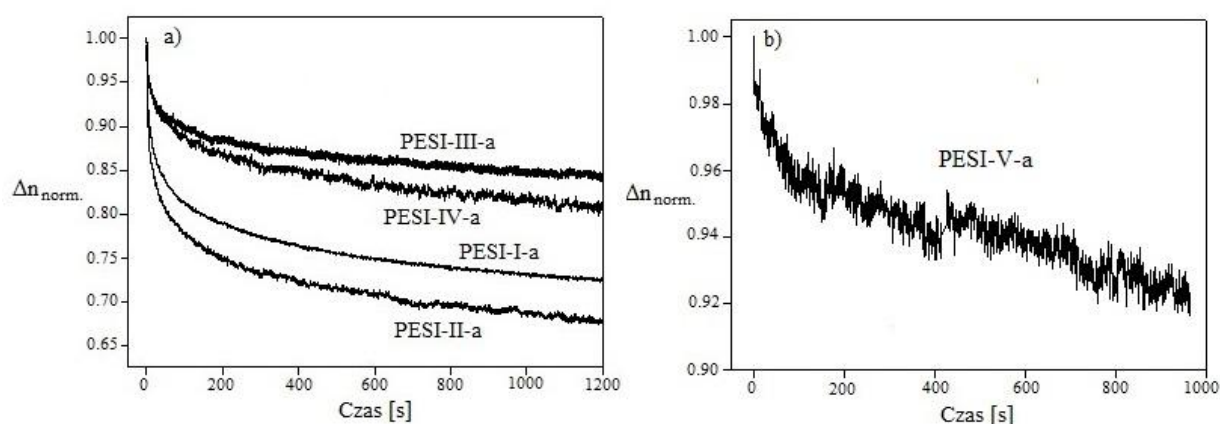


Rys. 81. Krzywe narastania fotoindukowanej dwójłomności poliamidoimidów (a) **PAI-I-b** i **PAI-II-a** i (b) **PAI-III-b** pod wpływem światła o $\lambda = 405$ nm i $I = 100$ mW/cm²

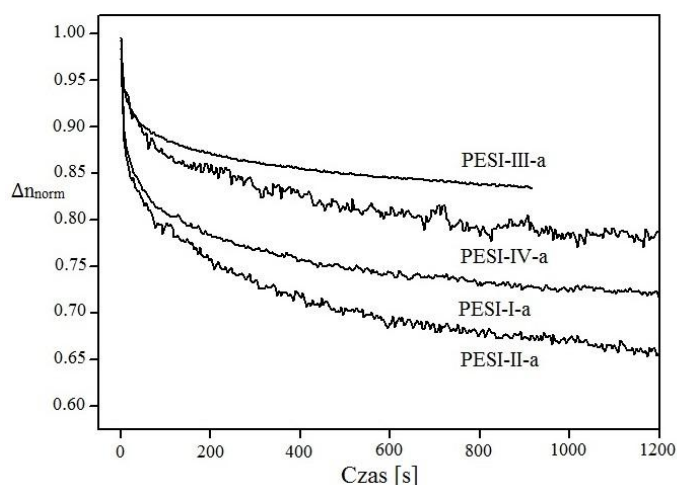
Fotoindukowana dwójłomność w układach opartych na matrycach poliamidoimidowych **PAI-I-b**, **PAI-II-a** zawierających azochromofor z grupą fenolową wynosiła ok. 0,014 (rys. 81a). W przypadku polimeru **PAI-III-b** odnotowano niską dwójłomność 0,0065 (rys. 81b), związaną najprawdopodobniej jedynie z procesem kątownego wypalania dziur (proces był szerzej omówiony w rozdziale 3.4.1.). Porównując wpływ budowy łańcucha głównego poliamidoimidu na wartość Δn stwierdzono, że wprowadzenie pierścieni pirydyny w łańcuchu bocznym umożliwiło otrzymanie układu supramolekularnego (**PAI-I-b**). Wiązanie wodorowe powodowało, że **PAI-I-b** osiągnął jednakową wartość fotoindukowanej

dwójłomności jak układ domieszkowany **PAI-II-a**, pomimo mniejszej zawartości azobarwnika.

Po wyłączeniu wiązki światła lasera wzbudzającego monitorowano relaksację wyindukowanej dwójłomności. Najwolniejszym zanikiem wytworzonego uporządkowania (spadek maksymalnej wartości Δn o 8-20% w ciągu 1000s) charakteryzowały się układy supramolekularne **PESI-III-a**, **PESI-IV-a**, **PESI-V-a**, bez względu na długość fali światła wzbudzającego (rys. 82, 83) ^[5].

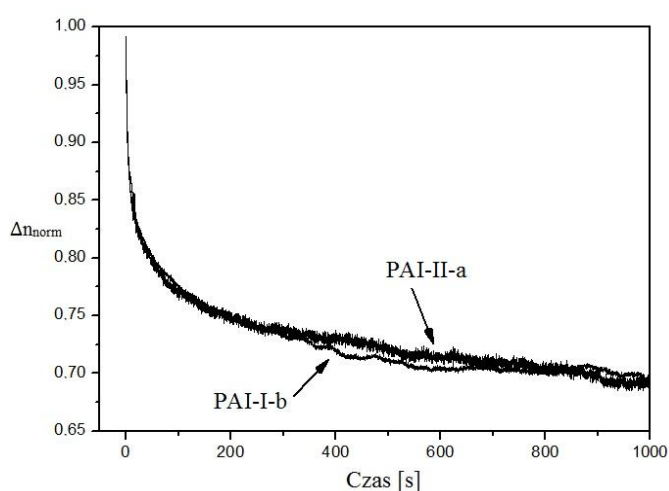


Rys. 82. Unormowane krzywe relaksacji wyindukowanej dwójłomności po zasłonięciu wiązki wzbudzającej $\lambda=405$ nm, dla poliestroimidów typu „gość-gospodarz” (a) **PESI-I-a**, **PESI-II-a**, **PESI-III-a**, **PESI-IV-a** ($I=75$ mW/cm²) oraz (b) **PESI-V-a** ($I=150$ mW/cm²)



Rys. 83. Unormowane krzywe relaksacji wyindukowanej dwójłomności po zasłonięciu wiązki wzbudzającej $\lambda=445$ nm i $I=75$ mW/cm² poliestroimidów supramolekularnych **PESI-III-a**, **PESI-IV-a** i domieszkowanych **PESI-I-a**, **PESI-II-a**

Większa stabilność dwójłomności po wyłączeniu wiązki wzbudzającej układów supramolekularnych nie jest zaskakującym rezultatem. Podobne obserwacje odnotował Priimagi i współautorzy ^[137], co tłumaczono zmniejszoną ruchliwością grup azobenzenowych, w porównaniu z azobarwnikami w układach domieszkowanych. Najmniejszym spadkiem Δn po naświetlaniu, charakteryzował się **PESI-V-a** otrzymany z matrycy hydroksyimidowej i pochodnej azopirydyny, jednak jego bardzo niska wartość wyindukowanej dwójłomności nie wskazuje, by był atrakcyjnym materiałem do dalszych badań (rys. 82b) ^[5]. Układy oparte na matrycach poliamidoimidowych **PAI-I-b** i **PAI-II-a** wykazywały znacznie większy, ok. 30-procentowy spadek Δn (rys. 84).



Rys. 84. Unormowane krzywe relaksacji wyindukowanej dwójłomności po zasłonięciu wiązki wzbudzającej $\lambda=405$ nm i $I=100$ mW/cm² dla poliestroimidów **PAI-I-b** i **PAI-II-a**

Pomimo otrzymania wysokiej i stabilnej dwójłomności w poliamidoimidach funkcjonalizowanych, zastosowanie poliamidoimidów jako matryc w układach supramolekularnych, nie przyniosło oczekiwanego efektu wydajnego wytwarzania dwójłomności i jej niewielkiej relaksacji po zasłonięciu wiązki wzbudzającej. Przyczyną mogą być (a) tworzące się wiązania wodorowe pomiędzy łańcuchami poliamidoimidowymi, które wpływają na izomeryzację azobarwników i, jak udowodniono, hamują proces narastania fotoindukowanej dwójłomności ^[4] (rozdział 4.2.2.), (b) rodzaj chromoforu, w przypadku polimerów funkcjonalizowanych wykorzystano pochodne azodiamin, natomiast w układach „gość-gospodarz” pochodne azofenoli. Azobarwniki te mogą wykazywać różną odpowiedź fotooptyczną, wpływającą na finalną wartość dwójłomności.

Poliestroimidy **PESI-I-a**, **PESI-II-a** otrzymane z matrycy zawierającej pierścień pirydyny i pochodnych azobenzenu oraz poliamidoimid **PAI-II-a** oparty na matrycy

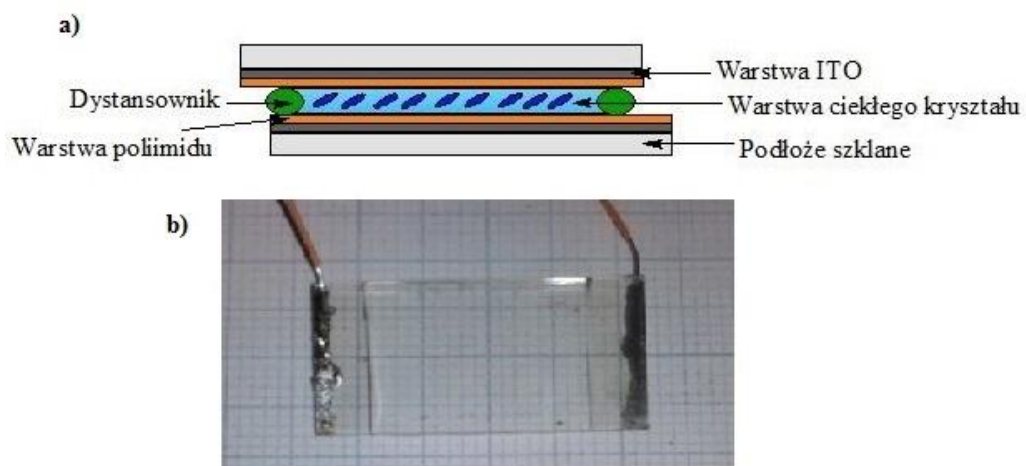
zawierającej pierścienie pirydyny w łańcuchu głównym i pochodnej azobenzenu z grupą fenolową, są bliskimi odpowiednikami poliimidów funkcjonalizowanych **PESI(F)**, **PESI(CH₃)** oraz **PAI(CH₃)**. Fotoindukowana dwójłomność poliestroimidów domieszkowanych **PESI-I-a** i **PESI-II-a** była prawie dwukrotnie niższa, niż ich funkcjonalizowanych odpowiedników (**PESI(F)**, **PESI(CH₃)**), co może być związane m.in., z ponad dwukrotnie niższymi wartościami współczynnika α_{405} (tabele 17, 18). Ponadto, układy domieszkowane wykazywały znacznie większy spadek Δn po wyłączeniu wiązki wzbudzającej ^[5]. Dwójłomność poliamidoimidu supramolekularnego **PAI-II-a** była około cztery razy niższa i blisko sześciokrotnie mniej stabilna, niż w przypadku poliimidu funkcjonalizowanego **PAI(CH₃)**. Układ supramolekularny **PESI-III-a** charakteryzował się prawie jednakową wartością Δn , jak polimery **PESI(F)** i **PESI(CH₃)**. Pomimo zbliżonych wartości wygenerowanej dwójłomności, **PESI-III-a** wykazywał większy spadek Δn o ok. 14% w ciągu 450 s, w porównaniu z 5-procentową relaksacją dla poliestroimidów funkcjonalizowanych.

4.6. Badania aplikacyjne

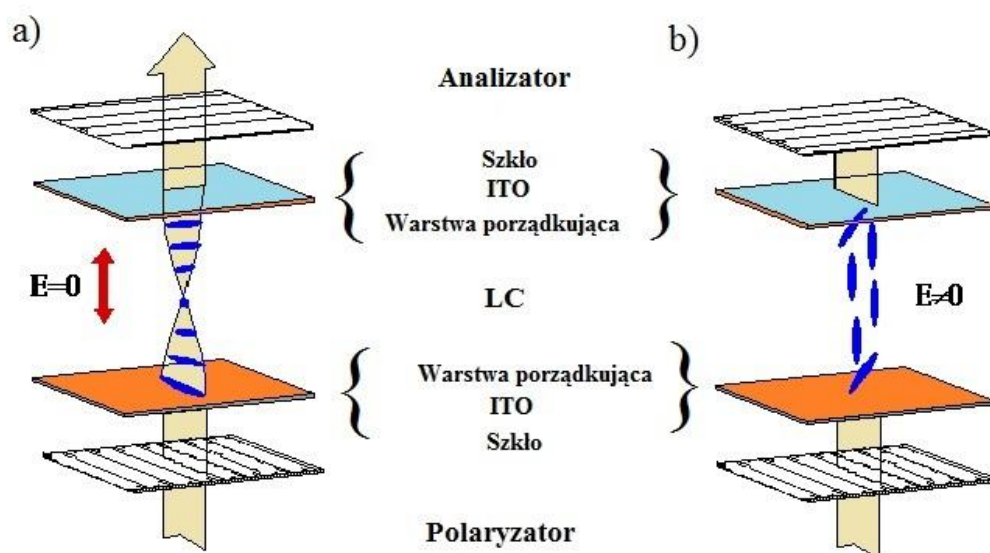
Polimery o najbardziej korzystnych właściwościach, czyli wykazujących wysokie wartości T_g , wysoką stabilność termiczną, dobrą rozpuszczalność oraz wysoką i stabilną wartość fotoindukowanej dwójłomności, zostały poddane badaniom możliwości ich praktycznego zastosowania. Próby przeprowadzili dr hab. inż. Wiktor Piecek prof. WAT i dr inż. Rafał Węglowski z Instytutu Fizyki Stosowanej Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Do badań wytypowano dwa polimery zawierające atom fluoru, jako podstawnik w grupie azobenzenowej, czyli poliamidoimid z chromoforami między grupą imidową i amidową (**PAI(F)**) oraz poliestroimid z grupą azobenzenową między pierścieniami imidowymi (**PESI(F)**). Poliamidoimid **PAI(F)** wykazywał jedną z najwyższych i najbardziej stabilnych wartości fotoindukowanej dwójłomności, natomiast **PESI(F)** prócz stosunkowo stabilnej i wysokiej Δn , charakteryzował się również bardzo dobrą rozpuszczalnością. **PAI(F)** wykorzystano do otrzymania ciekłokrystalicznej soczewki Fresnel'a i wirów optycznych „Vortex”, natomiast **PESI(F)** zastosowano w ciekłokrystalicznych strukturach dyfrakcyjnych.

4.6.1. Badania porządkowania ciekłych kryształów

Pierwszym etapem badań aplikacyjnych poliimidów było sprawdzenie możliwości zastosowania ich, jako warstw orientujących mieszaninę ciekłokrystaliczną, co zostało opisane w pracy ^[3]. W tym celu skonstruowano komórki ciekłokrystaliczne, oparte na efekcie skrzyżowanego nematyka. Typowa procedura tworzenia komórki ciekłokrystalicznej obejmuje kilka etapów ^[3,115] tj. nawirowanie roztworu polimeru fotoczułego na odpowiednio przygotowane płytki (szklane, krzemowe lub polimerowe), pokryte przewodzącą warstwą tlenku indow-cynkowego (ITO), suszenie warstwy w odpowiedniej temperaturze i naświetlanie wiązką liniowo spolaryzowanego światła ultrafioletowego. Tak przygotowane warstwy zostają złączone i ograniczone dystansownikami, między którymi powstaje szczelina o grubości kilku mikrometrów. Szczelina ta zostaje wypełniona mieszaniną ciekłokrystaliczną. Schematyczny rysunek komórki ciekłokrystalicznej został przedstawiony na rysunku 85.



Rys. 85. (a) Schemat komórki ciekłokrystalicznej i (b) rzeczywisty obraz komórki LC ^[3]

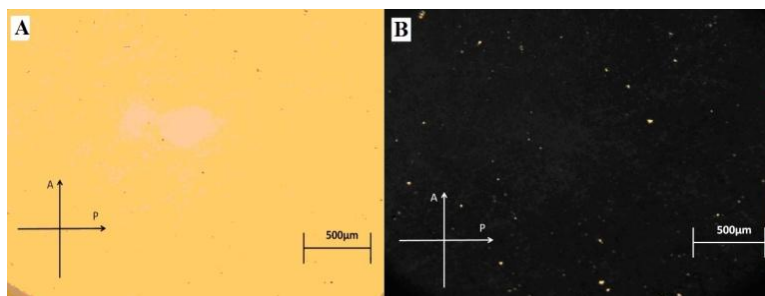


Rys. 86. Schemat działania komórki ciekłokrystalicznej, opartej na zasadzie działania struktury skręconego nematyka

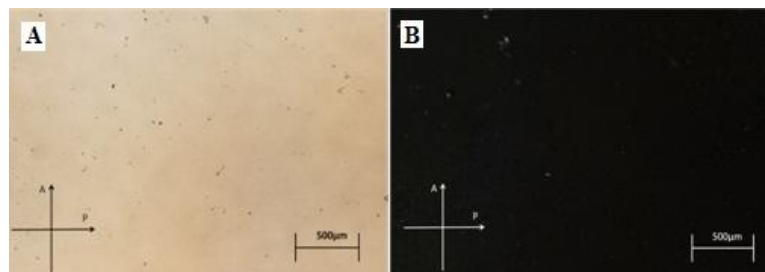
Polimerowe warstwy orientujące wymuszają homogeniczne ułożenie molekuł ciekłego kryształu, czyli takie, gdzie ich długie osie są ustawione równolegle względem warstw orientujących. Skręcenie warstw orientujących o kąt 90° powoduje zmianę położenia długich osi molekuł tak, że przy elektrodach są względem siebie prostopadłe. Taka komórka ciekłokrystaliczna posiada właściwości dwójłomne, czyli skręca polaryzację wiązki światła o taki kąt, o jaki sama jest skręcona. Światło padając na komórkę przechodzi przez polaryzator, warstwę szklaną elektrody, aż natrafia na porządkującą warstwę ciekłokrystaliczną. W stanie bez przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego, płaszczyzna

polaryzacji wiązki światła również ulega skręceniu o kąt 90° . Wiązka trafiając na analizator, który jest skręcony o kąt 90° względem polaryzatora, przechodzi dalej bez przeszkód (rys. 86a). Po przyłożeniu pola elektrycznego molekuly LC orientują się zgodnie z liniami sił pola. Wówczas, płaszczyzna polaryzacji wiązki światła jest prostopadła do osi analizatora, przez co nie zostaje przez niego przepuszczona (rys. 86b).

Otrzymane komórki ciekłokrystaliczne w których zastosowano warstwy **PAI(F)** lub **PESI(F)**, umieszczono w mikroskopie polaryzacyjnym między skrzyżowanymi polaryzatorami (analizator został skręcony o kąt 90° względem polaryzatora), przez które przepuszczono światło. Na podstawie uzyskanych obrazów można stwierdzić, że polimery **PESI(F)**^[3] i **PAI(F)** umożliwiały otrzymanie homogenicznych struktur nematycznych warstwy ciekłokrystalicznej (rys. 87, 88). Świadczą o tym jasne pola przy skrzyżowanych polaryzatorach (rys. 87a, 88a). Natomiast po przyłożeniu pola elektrycznego następowała orientacja molekuł wewnątrz komórki. W wyniku homeotropowej orientacji molekuł LC widoczne były ciemne pola (rys. 87b, 88b). Tak wygenerowana orientacja warstw LC nie uległa zmianie przez kolejne sześć miesięcy^[3].

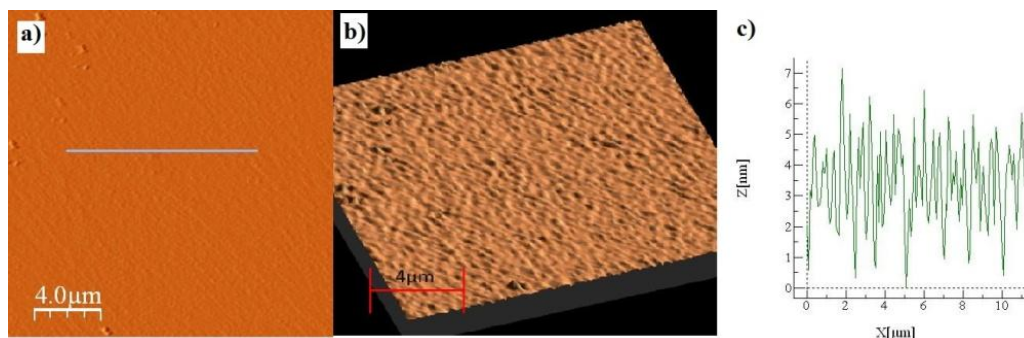


Rys. 87. Obrazy uzyskane pod mikroskopem polaryzacyjnym dla **PESI(F)**, naświetlane światłem UV
(a) bez przyłożonego pola elektrycznego, (b) z przyłożonym napięciem^[3]

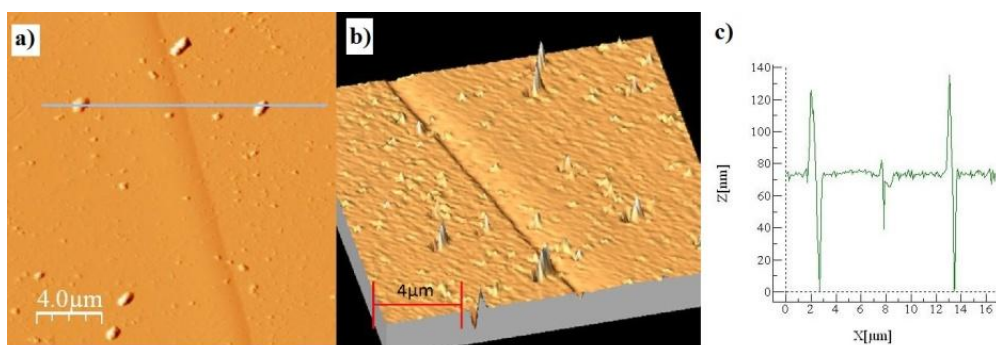


Rys. 88. Obrazy uzyskane pod mikroskopem polaryzacyjnym dla **PAI(F)**, naświetlane światłem UV
(a) bez przyłożonego pola elektrycznego, (b) z przyłożonym napięciem

Należy zaznaczyć, że komórki zawierające porządkujące warstwy poliimidowe nie tworzyły całkowicie jednorodnych warstw. W obu przypadkach można było zaobserwować defekty, przy czym dla **PESI(F)** były one mniej liczne. Struktury nienaświetlanych warstw poliimidowych badano za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) (rys. 89, 90).



Rys. 89. (a) Dwu- i (b) trójwymiarowy obraz warstwy **PESI(F)** oraz (c) profil jej powierzchni uzyskane pod AFM

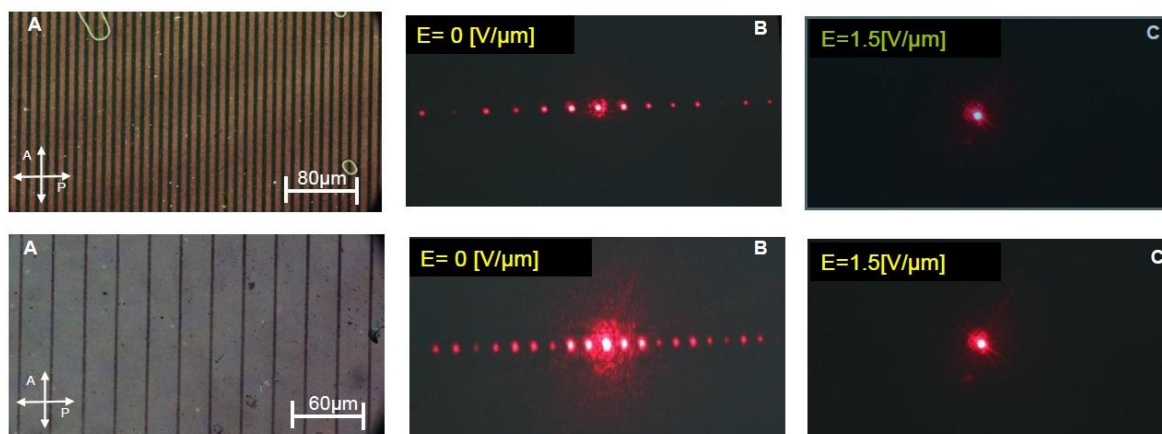


Rys. 90. (a) Dwu- i (b) trójwymiarowy obraz warstwy **PAI(F)** oraz (c) profil jej powierzchni uzyskane pod AFM

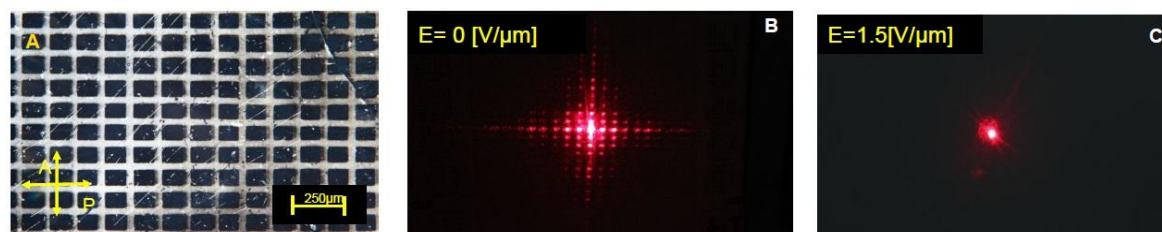
Analiza wykazała, że warstwy otrzymane z **PESI(F)** wykazują znacznie mniejszą chropowatość niż warstwy otrzymane z **PAI(F)**. Nierówności obserwowane dla **PAI(F)** sięgają nawet kilkudziesięciu nm (rys. 90) i mogą być spowodowane gorszą rozpuszczalnością poliamidoimidu, w porównaniu z **PESI(F)**. Znacznie gorszej jakości warstwy **PAI(F)** najprawdopodobniej są odpowiedzialne za otrzymanie niejednorodnych struktur nematycznych warstwy ciekłokrystalicznej.

4.6.2. Ciekłokrystaliczne struktury dyfrakcyjne

Kolejnym krokiem badań było otrzymanie ciekłokrystalicznych struktur dyfrakcyjnych, do czego wykorzystano **PESI(F)**. Otrzymane wyniki przedstawiono na dwóch konferencjach naukowych (XXI Konferencja „Liquid Crystals Chemistry, Physics and Applications” Krynicy Zdrój 18-23.09.2016 oraz „International School, Photonic integration: advanced materials, new technologies and applications” w Erice, Włochy, 25.09-1.10. 2016). Jedno i dwuwymiarowe siatki dyfrakcyjne poddano badaniom ugięcia wiązki światła, pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego (0-1,5 V/ μm). Jak przedstawiono na rys. 91B i 92B otrzymane siatki ciekłokrystaliczne ugięły wiązkę światła. Przyłożone pole elektryczne (1,5 V/ μm) powodowało zaburzenie tego efektu i nie obserwowano ugięcia (rys. 91 i 92C).

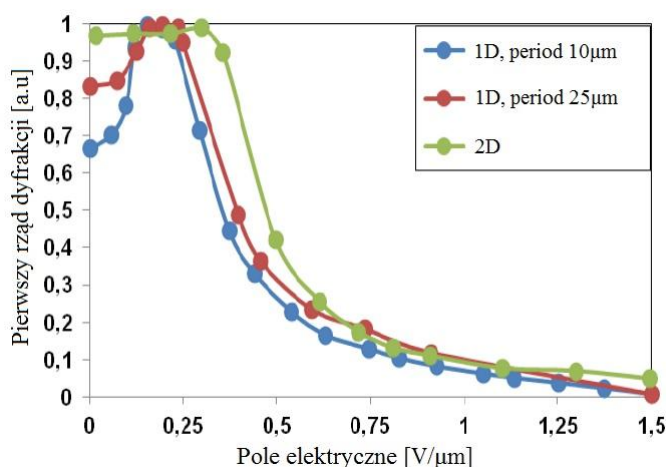


Rys. 91. (A) Obrazy struktur dyfrakcyjnych (1D) o okresie 10 i 25 μm uzyskane pod mikroskopem polaryzacyjnym. Widoczne wzory dyfrakcyjne utworzone ze siatek dyfrakcyjnych pod wpływem pola elektrycznego (B) 0 i (C) 1,5 V/ μm



Rys. 92. (A) Obraz struktury dyfrakcyjnej (2D) uzyskany pod mikroskopem polaryzacyjnym. Widoczne wzory dyfrakcyjne utworzone z siatki dyfrakcyjnej pod wpływem pola elektrycznego (B) 0 i (C) 1,5 V/ μm

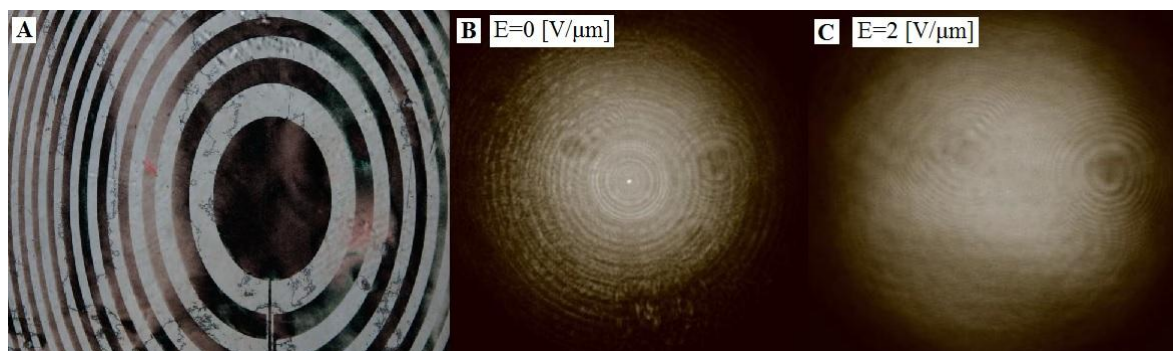
Maksymalna wydajność dyfrakcji światła ugiętego w pierwsze rzędy dyfrakcji wyniosła 22 i 12 %, odpowiednio dla struktur 1D i 2D ($E = 0,2 \text{ V}/\mu\text{m}$). Jak przedstawiono na rys. 93, wydajność dyfrakcji otrzymanych siatek dyfrakcyjnych może być kontrolowana, w zależności od wartości przyłożonego pola elektrycznego.



Rys. 93. Zależność intensywności pierwszego rzędu dyfrakcji od przyłożonego pola elektrycznego

4.6.3. Ciekłokrystaliczna soczewka Fresnel'a

Dalsze badania możliwości zastosowania poliimidów dotyczyły otrzymania ciekłokrystalicznej soczewki Fresnel'a. W tym celu wykorzystano poliimid **PAI(F)**. Otrzymane wyniki przedstawiono podczas "International School, Photonic integration: advanced materials, new technologies and applications" w Erice (Włochy, 25.09-1.10. 2016r). Jak przedstawiono na rys. 94B, przygotowana soczewka skupiała światło na detektorze kamery CCD. Natomiast, zastosowanie pola elektrycznego powodowało zmianę parametrów skupiających soczewki (rys. 94C).

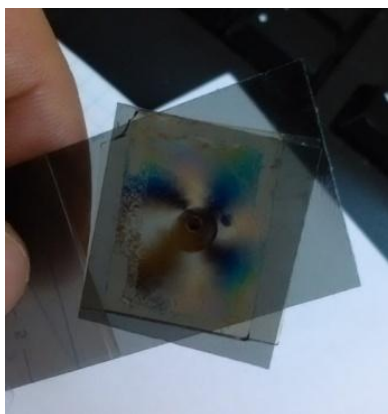


Rys. 94. (A) Obraz soczewki Fresnel'a uzyskany pod mikroskopem polaryzacyjnym. Obrazy skupiające soczewki Fresnel'a otrzymane z kamery CCD przy przyłożonym polu elektrycznym (B) 0 i (C) $2 \text{ V}/\mu\text{m}$

Podobnie jak w przypadku ciekłokrystalicznych siatek dyfrakcyjnych, badania potwierdziły możliwość zastosowania poliimidów, jako warstw do orientacji LC i otrzymania soczewki Fresnel'a, której parametry skupiające można modyfikować w zależności od wartości przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego.

4.6.4. Wiry optyczne – „Vortex”

Warstwy poliimidowe otrzymane z **PAI(F)** zostały również wykorzystane, jako warstwy tworzące wiry optyczne „Vortex”. Wyniki przedstawiono podczas “International School, Photonic integration: advanced materials, new technologies and applications” w Erice, (Włochy, 25.09-1.10. 2016r). Jak przedstawiono na rys. 95 poliimidy tworzyły wiry optyczne.



Rys.95. Rzeczywisty obraz wiru optycznego - „Vortex”

Wiry optyczne mogą znaleźć szerokie zastosowanie min. w rekonstrukcji geometrii frontu falowego, do pomiaru małych kątów obrotu i przesuwów liniowych, w interferometrii 3-D oraz w mikroskopii rozdzielczej ^[167].

5. Podsumowanie i wnioski

W ramach niniejszej pracy doktorskiej otrzymano 21 związków małowcząsteczkowych tj. 4 diaminy, diol, 3 alkohole będące pochodnymi azobenzenu lub azopirydyny i 8 dibezwodników. Związki te posłużyły do syntezy 47 polimerów, w tym 10 poliamidoimidów i 7 poliestroimidów zawierających kowalencyjnie przyłączone pochodne azobenzenu, 5 matryc poliimidowych wykorzystanych do otrzymania 25 polimerów typu „gość-gospodarz”, zawierających w swojej strukturze pochodne azobenzenu lub azopirydyny. Należy wspomnieć, że poliimidy z pochodnymi azopirydyny nie były dotąd szeroko badane w kontekście generowania fotoindukowanej dwójłomności optycznej (badania opisano jedynie w dwóch publikacjach naukowych). Praca koncentrowała się na badaniach wpływu wybranych elementów budowy polimerów na określone właściwości fizykochemiczne, z uwzględnieniem występowania wiązań wodorowych zarówno między łańcuchami polimerowymi, jak i matrycą a chromoforem. Z przeprowadzonego przed autorkę przeglądu literaturowego wynika, że jak dotąd nie wykorzystano metody DFT do określenia możliwości tworzenia wiązań wodorowych w polimerach zawierających niekowalencyjnie przyłączony azobarwnik. Po raz pierwszy wykorzystano obliczenia DFT, by przewidzieć możliwość tworzenia wiązań wodorowych w układach supramolekularnych. Do tej pory nie badano w literaturze stabilności termicznej układów typu „gość-gospodarz”. Elementem nowości było również zastosowanie metody obliczeniowej (wzór Fox’a), w celu oszacowania wartości temperatur zeszklenia w układach typu „gość-gospodarz”. Otrzymane polimery w ramach niniejszej pracy doktorskiej oprócz tego, że poszerzają wiedzę dotyczącą azopolimiidów to mogą mieć, co wykazano, również aspekt aplikacyjny.

Przeprowadzone badania wykazały, że wszystkie otrzymane poliimidy charakteryzują się amorficzną strukturą nadcząsteczkową i stosunkowo niskimi masami molowymi $M_w = 1,0-41,2 \cdot 10^3$ g/mol i niskim rozrzutem mas 1,3-2,0, jednakże tworzyły dobrej jakości warstwy na podłożu szklanym. Badania umożliwiły określenie wpływu elementów budowy poliimidów i azochromoforów na omówienie poniższych właściwości:

- 1. Tworzenie wiązań wodorowych.** Obecność wiązań wodorowych była monitorowana metodami spektroskopowymi FTIR i ^1H NMR w temperaturze pokojowej i 80 °C oraz dla wybranych polimerów wykorzystano teorię funkcjonału gęstości (DFT).

Wykazano, że poliimidy funkcjonalizowane, zawierające grupy amidowe w łańcuchu głównym tworzą międzyłańcuchowe wiązania wodorowe. Stwierdzono, że możliwość wytworzenia oddziaływań wodorowych zależy od miejsca przyłączenia grup azobenzenowych (między grupami amidowymi i/lub imidowymi), w łańcuchu głównym polimeru. Obecność ugrupowań azowych między pierścieniami imidowymi sprzyja tworzeniu wiązań wodorowych $N-H\cdots O=C$ (**PAI(CH₃)-2**, **PAI(OH)-2**). Natomiast, wprowadzenie ich między grupy amidowe powoduje rozsuniecie łańcuchów polimerowych, co ogranicza ich tworzenie (**PAI(CH₃)-3**, **PAI(OH)-3**). W matrycach poliamidoimidowych (**PAI-1-Py**, **PAI-2-Py**), podobnie jak w poliamidoimidach funkcjonalizowanych, również stwierdzono obecność międzyłańcuchowych wiązań wodorowych. Brak zawałd sterycznych w postaci grup azobenzenowych sprzyja tworzeniu niekowalencyjnych oddziaływań. Obecność międzyłańcuchowych wiązań wodorowych została potwierdzona temperaturowymi badaniami ¹H NMR, gdzie obserwowano przesunięcie sygnału pochodzącego od protonów grup amidowych, w kierunku niższych wartości ppm. W wyniku powtarzalnych cykli grzania i chłodzenia (powyżej T_g polimeru, ale poniżej T_{5%}) przeprowadzonych w badaniu DSC, zmiany konformacyjne makrocząsteczki prowadziły do ich porządkowania, ze względu na tworzenie się międzyłańcuchowych wiązań wodorowych. Porównano widma FTIR matryc poliamidoimidowych zarówno przed, jak i po termicznej obróbce. Po kilkukrotnych cyklach grzania i chłodzenia, obserwowano przesunięcie pasm pochodzących od drgań wiązań NH w grupach amidowych oraz zwiększenie absorpcji w rejonie 950-1250 cm⁻¹ (**PAI-2-Py**). Obserwacje dowodzą, że po wygrzaniu próbki międzyłańcuchowe wiązania wodorowe tworzą się pomiędzy grupami amidowymi lub między wodorem w grupie NH,

a azotem w pierścieniu pirydyny. W przypadku układów z niekowalencyjnie przyłączonym chromoforem obliczenia DFT wykazały, że azopoliimidy otrzymane z matryc zawierających pierścień pirydyny w łańcuchu głównym (**PESI-Py**, **PAI-Py-2**), wykazują ograniczony dostęp do atomu azotu w pierścieniu pirydyny, który jest blokowany przez grupy karbonyłowe pierścieni imidowych, co może hamować tworzenie wiązań wodorowych z azobarwnikiem. Efekt ten nie występuje w polihydroksyimidach **PESI-1-OH**, **PESI-2-OH** i poliamidoimidzie **PAI-Py-1** z pierścieniami pirydyny w łańcuchu bocznym, gdzie grupy hydroksylowe lub pierścień pirydyny położone są poza łańcuchem głównym polimeru. Ponadto,

matryce polihydroksyimidowe mogą tworzyć wewnątrzłańcuchowe wiązania wodorowe $O-H\cdots O=C$, usztywniające łańcuch główny polimeru. Przeprowadzone badania DFT wykazały, że w grupach azopolimerów **PESI-IV** i **PESI-V** otrzymanych z matryc polihydroksyimidowych, wiązania wodorowe tworzą się między grupą hydroksylową matrycy a pierścieniem pirydyny **AzPy(F)**. W przypadku **PESI-V**, opartym na matrycy z dwoma grupami hydroksylowymi, występuje dodatkowe oddziaływanie $O-H\cdots\pi$ między grupą OH matrycy i elektronami π w pierścieniu aromatycznym azobarwnika, powodując poważne zakłócenia w geometrii matrycy polimerowej, nieobserwowane dla **PESI-IV**, w którym matryca zawierała jedną grupę OH. Założenia teoretyczne wynikające z DFT, potwierdzono eksperymentalnie (1H NMR, FTIR). Wspomniane blokowanie pirydyny przez grupy karbonylowe w pierścieniach imidowych można pokonać dwojako (i) poprzez przyłączenie pierścieni pirydyny, jako ugrupowania w łańcuchu bocznym (**PAI-I**) lub (ii) przez wykorzystanie barwnika zawierającego grupę hydroksylową na końcu alifatycznego łańcucha (**PAI-III**). Z przeprowadzonych badań wynika, że poliimidy **PESI-III** i **PAI-III** otrzymane z matryc zawierających pierścień pirydyny w łańcuchu głównym i azobarwnik z grupą alkoksylową, **PESI-IV** i **PESI-V** oparte na matrycy z grupami hydroksylowymi i pochodnej azopirydyny, oraz **PAI-I** otrzymany z matrycy zawierającej pierścień pirydyny w łańcuchu bocznym i chromoforu z grupą fenolową, są układami supramolekularnymi, gdzie azobarwnik jest przyłączony do łańcucha polimeru za pomocą wiązań wodorowych. Natomiast poliestroimidy **PESI-I**, **PESI-II** otrzymane z matrycy zawierającej pierścień pirydyny i azobarwników z grupą fenolową, jak również poliamidoimid **PAI-II** oparty na matrycy z pierścieniami pirydyny w łańcuchu głównym i pochodnej azobenzenu z grupą fenolową, tworzą układy domieszkowane bez wytworzenia wiązań wodorowych matryca-chromofor.

2. **Rozpuszczalność.** Wszystkie otrzymane polimery wykazywały dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach polarnych, takich jak NMP i DMSO. Analizując wpływ budowy łańcucha głównego polimeru stwierdzono, że wprowadzenie grup amidowych pogarsza rozpuszczalność poliimidów w porównaniu z poliestroimidami, prawdopodobnie ze względu na tworzenie międzyłańcuchowych wiązań wodorowych $N-H\cdots O=C$. Obserwowano wzrost rozpuszczalności w THF-ie i chloroformie, poliestroimidu zawierającego grupę azobenzenową między pierścieniami imidowymi

(**PESI(H)-IM**), w porównaniu z analogami poliamidoimidowymi **PAI(OH)-2**, **PAI(CH₃)-2** (o zbliżonych masach molowych, jak **PESI(H)-IM**) wykazującymi silne oddziaływania międzyłańcuchowe. Natomiast, w przypadku poliestroimidów zawierających grupę azobarwnik między grupą estrową i/lub imidową (**PESI(H)-ES/IM**, **PESI(H)-ES**) nie stwierdzono zauważalnej poprawy rozpuszczalności, w porównaniu z ich poliamidoimidowymi odpowiednikami (**PAI(H)**, **PAI(OH)-3**, **PAI(CH₃)-3**). Najlepszą rozpuszczalność wykazywały poliestroimidy zawierające grupy estrowe przyłączone poprzez alifatyczny łańcuch, które były rozpuszczalne w THF-ie, chloroformie i cykloheksanonie. Należy zauważyć, że lepsza rozpuszczalność PESI w porównaniu z PAI, może być związana z niższymi wartościami mas molowych. W azopolimidach funkcyjizowanych, nie stwierdzono wpływu podstawnika w grupie azobenzenowej na rozpuszczalność. Obecność pierścieni pirydyny w łańcuchu głównym matryc poliimidowych, poprawiło rozpuszczalność w porównaniu do poliestroimidów zawierających grupy hydroksylowe (wszystkie matryce charakteryzowały się zbliżonymi masami molowymi). Efekt ten prawdopodobnie związany jest z tworzeniem wewnątrzłańcuchowych wiązań wodorowych O-H...O=C, usztywniających łańcuch główny polihydroksyimidów.

3. **Temperatury zeszklenia.** Otrzymane poliimidy zawierające kowalencyjnie przyłączone azochromofory wykazywały wartości T_g w zakresach 207-333 °C dla PAI, 174-213 °C dla PESI z pierścieniem fenyłowym między grupami estrowymi oraz 143-170 °C dla PESI zawierające grupę *N*-fenylodietylaminową. Porównując budowę łańcucha głównego polimerów stwierdzono, że wprowadzenie grup amidowych powoduje podwyższenie wartości T_g , natomiast wprowadzenie grup estrowych jej obniżenie. Biorąc pod uwagę budowę łańcucha głównego poliestroimidów stwierdzono, że alifatyczny łańcuch powoduje obniżenie T_g , w porównaniu poliestroimidami, w których pierścień fenyłowy był wbudowany między grupy estrowe. Porównując wpływ podstawnika w grupie azobenzenowej stwierdzono, że grupa hydroksylowa jest odpowiedzialna za podwyższenie T_g . Obserwowano wpływ miejsca przyłączenia grup azobenzenowych na T_g w poliestroimidach. Wbudowanie azobarwnika między grupy estrowe (**PESI(H)-ES**) powodowało wzrost T_g , a między pierścienie imidowe (**PESI(H)-IM**) jej obniżenie, w porównaniu z polimerem zawierającym dwie grupy azobenzenowe (**PESI(H)-ES/IM**). Otrzymane matryce poliimidowe charakteryzowały

się T_g w zakresach 150-172 °C PESI i 157-265 °C PAI. Podobnie jak w przypadku poliestroimidów funkcjonalizowanych, wprowadzenie alifatycznego łańcucha do struktury matrycy poliestroimidowej powodowało obniżenie wartości T_g (**PESI-1-OH**, **PESI-2-OH**, **PESI-Py**), w porównaniu z matrycą poliamidoimidową **PAI-2-Py** z pierścieniami pirydyny w łańcuchu głównym. Obecność pierścieni pirydyny w łańcuchu bocznym również wpływało na obniżenie T_g poliamidoimidu **PAI-1-Py**, która była porównywalna z wartościami T_g matryc poliestroimidowych. Analizując wpływ budowy łańcucha głównego matryc PESI stwierdzono, że obecność grup hydroksylowych wpływa na podwyższenie wartości T_g , najprawdopodobniej w wyniku tworzenia wewnątrzłańcuchowych wiązań wodorowych $O-H \cdots O=C$, między wodorem grupy hydroksylowej a tlenem grupy karbonylowej w pierścieniu imidowym, usztywniających łańcuch główny polihydroksyimidów. Matryce poliamidoimidowe z pierścieniami pirydyny w łańcuchu bocznym (**PAI-1-Py**) lub łańcuchu głównym (**PAI-2-Py**) polimeru, poddane cyklom grzania i chłodzenia wykazywały tendencję do wzrostu T_g , która finalnie wynosiła odpowiednio 336 i 316 °C. Zmiany T_g mogą wynikać z termicznego porządkowania łańcuchów makrocząsteczek, poprzez tworzenie międzylańcuchowych wiązań wodorowych. Azopolimery otrzymane w wyniku zmieszania matrycy poliimidowej i chromoforu charakteryzowały się wartościami T_g w zakresach 90-177 °C dla PESI i 79-160 °C dla PAI. Wprowadzenie azobarwnika do struktury polimeru powodowało obniżenie wartości T_g , w porównaniu z matrycą polimerową. Wysoka wartość T_g matrycy poliimidowej nie gwarantuje otrzymania azopolimeru o równie wysokiej temp. zeszklenia. Wykazano, że T_g azopolimeru decydujący wpływ ma T_g chromoforu i jego zawartość. W wyniku połączenia matryc poliestroimidowych, które wykazywały niższe T_g niż matryce poliamidoimidowe, z azobarwnikiem o równie wysokiej temperaturze zeszklenia (**AzPy(F)** $T_g = 151$ °C), otrzymano rekordowo wysokie wartości T_g (167-177 °C) w układach supramolekularnych (**PESI-IV**, **PESI-V**). Ponadto, w przypadku otrzymanych poliimidów typu „gość-gospodarz” stwierdzono, że wytworzone wiązania wodorowe matryca-chromofor nie wpływają na wartość temp. zeszklenia. Porównując wartości T_g układów domieszkowanych **PESI-I-a** i **PESI-II-a**, z ich funkcjonalizowanymi odpowiednikami **PESI(CH₃)** i **PESI(F)** stwierdzono, że kowalencyjne przyłączenie azochromoforu do łańcucha głównego polimeru powodowało podwyższenie T_g o ok. 50 °C.

4. Stabilność termiczna. Poliamidoimidy i poliestroimidy zawierające kowalencyjnie przyłączone pochodne azobenzenu wykazywały dwu lub trójstopniowy przebieg rozkładu termicznego. Pierwszy etap w granicach 356-434 °C PAI, 309-416 °C PESI był związany z zerwaniem grup azowych, natomiast w zakresach temperatur 572-662 °C PAI, 376-623 °C PESI następowała degradacja łańcucha głównego polimeru. Matryce poliimidowe charakteryzowały się jedno lub dwustopniowym rozkładem termicznym w zakresie 336-660 °C, zbliżone do wartości poliimidów funkcjonalizowanych. Polihydroksyimidy wykazywały $T_{maks.}$ przy ok. 385 °C, co jest związane z termiczną konwersją poliimidu do polibenzoksazolu. **PAI-1-Py** wykazywał $T_{maks.}$ przy 336 °C, związaną najprawdopodobniej z rozpadem grup alkoksylowych w łańcuchu bocznym. Wprowadzenie pierścienia pirydyny do struktury poliimidów powoduje obniżenie wartości $T_{maks.}$ związanej rozkładem łańcucha głównego polimeru (375-574 °C), w porównaniu do polihydroksyimidów (635-660 °C). Wybrane układy typu „gość-gospodarz” wykazywały dwu, trój lub czterostopniowy przebieg rozkładu termicznego. Pierwszy etap w zakresie 238-250 °C był związany z degradacją azobarwnika. Temperatury przy 375 °C (**PESI-II-c**) i 390 °C (**PESI-II-a**) odpowiadają degradacji łańcucha głównego matrycy poliimidowej (**PESI-Py**). W przypadku **PESI-V-a** obserwowano $T_{maks.}$ przy 330 i 390 °C, co może być związane z termiczną konwersją matrycy polihydroksyimidowej do polibenzoksazolu. Dla **PAI-I-a** i **PESIV-a** nie obserwowano temperatur degradacji matryc poliimidowych, ze względu na ich wysokie wartości przekraczające warunki pomiarowe (grzanie do 600 °C). Otrzymane poliimidy funkcjonalizowane charakteryzowały się wysokimi temperaturami początku rozkładu termicznego, $T_{5\%}$ powyżej 330 °C dla PAI (prócz **PAI(CH₃)**) i **PAI(CH₃)-2**, które wykazywały $T_{5\%}$ poniżej 300 °C) i 294 °C dla PESI (prócz **PESI(H)-IM**, dla którego $T_{5\%}$ było równe 246 °C) oraz $T_{10\%}$ powyżej 400 °C dla PAI i 338 °C dla PESI. Stwierdzono, że wprowadzenie do łańcucha głównego polimeru grup amidowych poliimidów funkcjonalizowanych, powodowało podwyższenie stabilności termicznej poliamidoimidów, najprawdopodobniej ze względu na tworzenie międzyłańcuchowych wiązań wodorowych. Ponadto obserwowano, że wprowadzenie do łańcucha głównego polimeru ugrupowania alifatycznego, wpływa na obniżenie stabilności termicznej. Nie obserwowano wpływu podstawnika w grupie azobenzenowej na stabilność poliimidów. Obecność grup hydroksylowych w matrycach poliestroimidowych powodowała wzrost stabilności termicznej, natomiast pierścień

pirydyny i alifatyczny łańcuch w szkielecie głównym polimerów, odpowiedzialny był za jej obniżenie. Matryce poliimidowe charakteryzowały się temp. 5% ubytku masy powyżej 300 °C i 10% ubytku masy powyżej 340 °C, które są zbliżone do wartości poliestroimidów funkcjonalizowanych. Układy „gość-gospodarz” charakteryzowały się temperaturami początku rozkładu termicznego $T_{5\%}$ powyżej 165 °C i $T_{10\%}$ powyżej 220 °C. Wprowadzenie azobarwnika do matrycy poliimidowej powodowało obniżenie stabilności termicznej układów o ok. 100 °C, w porównaniu z matrycami poliimidowymi. Ponadto, niekwalencyjnie przyłączenie azobarwnika prowadzi do obniżenia stabilności termicznej azopolimerów, w porównaniu z poliimidami funkcjonalizowanymi. Pozostałość masy w temp. 500 °C była wyższa dla poliamidoimidów funkcjonalizowanych, która wynosiła 79-88 % PAI (**PAI(CH₃)** 33 % w temp. 600 °C) i 55-70% PESI. Matryce poliimidowe charakteryzowały się pozostałością masy w zakresie 50-79%, natomiast polimery „gość-gospodarz” 47-63%.

5. Właściwości absorpcyjne w zakresie UV-vis. Poliamidoimidy i poliestroimidy zawierające kowalencyjnie przyłączone pochodne azobenzenu wykazywały jedno, dwa, trzy, bądź cztery maksima absorpcji. Na widmach matryc poliimidowych obserwowano jedno lub dwa maksima absorpcji w zakresie 262-298 nm w roztworze NMP. Absorpcja poliimidów funkcjonalizowanych przy niższych wartościach długości fali 261-306 nm (prócz **PAI(CH₃)-2** i **PAI(OH)-2**) pochodzi od przejść elektronowych łańcucha głównego, natomiast w zakresie 334-520 nm była związana z przejściami $\pi-\pi^*$ i $n-\pi^*$ izomeru *trans* grupy azobenzenowej. W przypadku poliamidoimidów **PAI(CH₃)-2** i **PAI(OH)-2** zawierających chromofor między pierścieniami imidowymi, absorpcja izomeru *trans* grupy azobenzenowej była znacznie przesunięta hipsochromowo ($\lambda_{maks.}$ ok. 300 nm) w porównaniu do pozostałych poliimidów, ze względu na tworzenie międzyłańcuchowych wiązań wodorowych. Otrzymane poliimidy nie wykazywały zmian charakteru widm UV-vis w roztworze NMP i w warstwie polimerowej, natomiast obserwowano 3-34 nm hipso- lub batochromowe przesunięcia położenia $\lambda_{maks.}$ Wprowadzenie grup amidowych do łańcucha głównego matryc poliamidoimidowych (**PAI-1-Py** i **PAI-2-Py**) było odpowiedzialne za tworzenie międzyłańcuchowych wiązań wodorowych, które powodowały batochromowe przesunięcie $\lambda_{maks.}$ (ok. 325 nm)

w warstwie polimerowej, w stosunku do roztworu. Obecność azobarwnika w układach „gość-gospodarz” powodowało pojawienie się pasma absorpcji w zakresie 306-366 nm.

Poliestroimidy **PESI-IV** i **PESI-V** otrzymane z matryc polihydroksyimidowych oraz poliamidoimid **PAI-I** z pierścieniami pirydyny w łańcuchu głównym, do których wprowadzono azobarwniki z grupą fenolową, charakteryzowały się hipsochromowym przesunięciem λ_{maks} (17-46 nm), w porównaniu z absorpcją chromoforu. Przesunięcie maksimum pasma absorpcji, może być związane z tworzeniem wiązań wodorowych matryca–chromofor. Przyłączenie barwnika do łańcucha polimerowego powoduje zmianę otoczenia elektronowego, co w efekcie wpływa na zmianę widma UV-vis. W przypadku poliestroimidu **PESI-III** otrzymanego z matrycy zawierającej pierścień pirydyny i pochodnej azopirydyny z grupą alkoksylową, nie obserwowano przesunięcia λ_{maks} . Może być to związane z budową azobarwnika zawierającego alifatyczny łańcuch, dzięki któremu wiązania wodorowe tworzą się z dala od ugrupowania --N=N-- , co nie prowadzi do zmiany charakteru widma UV-vis. W układach opartych na matrycach poliestroimidowych (**PESI-IV**, **PESI-V**) i matrycy z pierścieniami pirydyny w łańcuchu bocznym (**PAI-I**), nie obserwowano przesunięcia λ_{maks} wraz ze wzrostem zawartości azobarwnika, co świadczy o braku agregacji molekuł chromoforów. Natomiast zaobserwowano zmiany na widmach UV-vis polimerów **PAI-II** i **PAI-III** opartych na matrycy poliamidoimidowej z pierścieniami pirydyny w łańcuchu głównym. Poliamidoimidy o największej zawartości azobarwnika (1:2 lub 1:1,5 mmol matryca:chromofor) charakteryzowały się λ_{maks} w zakresie 334-344 nm, natomiast przy równomolowej zawartości składników układu, maksimum absorpcji wyniosło 306 nm. Przypuszczalnie, wprowadzenie dużej ilości azobarwnika do struktury polimeru rozsuwa łańcuchy polimerowe i zarazem zmniejsza siłę oddziaływań wodorowych. Natomiast zastosowanie równomolowej ilości azochromoforu w stosunku do grup funkcyjnych polimeru może być niewystarczające, aby ograniczyć tworzenie międzyłańcuchowych wiązań wodorowych. W wyniku czego obserwowano zmianę charakteru widm, wynikającą z nałożenia się pasma absorpcji azochromoforu i matrycy polimerowej, której łańcuchy tworzą międzyłańcuchowe wiązania wodorowe.

6. Fotoindukowana dwójłomność. Otrzymane poliimidy funkcjonalizowane charakteryzowały się wysoką wartością fotoindukowanej dwójłomności ($\Delta n = 0,02\text{--}0,06$ dla PAI, $\Delta n = 0,016\text{--}0,035$ dla PESI) i jej stabilnością po wyłączeniu wiązki wzbudzającej (spadek Δn o 1,5-12% dla PAI i o 4-12% dla PESI, po 5-20 min). Poliamidoimidy zawierające dwa ugrupowania azowe w merze wykazywały ponad dwukrotnie wyższą oraz wyjątkowo stabilną dwójłomność (spadek Δn o 1,5-5%),

w stosunku do polimerów zawierających ugrupowanie azobenzenowe między grupami amidowymi (spadek Δn o 8-12%). W poliamidoimidach z pochodnymi azobenzenu pomiędzy pierścieniami imidowymi, nie obserwowano procesu generowania dwójłomności pod wpływem światła. Zahamowanie fotoizomeryzacji azobenzenu jest najprawdopodobniej związane ze zbyt małą objętością swobodną polimerów, wynikającą z obecności międzyłańcuchowych wiązań wodorowych. W grupie poliestroimidów również obserwowano, że wprowadzenie dwóch pochodnych azobenzenu w merze, pozwala generować wyższą dwójłomność. Ponadto, wydaje się, że wprowadzenie grup azobenzenowych między pierścienie amidowe korzystnie wpływa na wartość i stabilność Δn , w porównaniu z poliestroimidami zawierającymi chromofory między grupami estrowymi. Porównując azopoliimidy funkcjonalizowane stwierdzono, że wprowadzenie do łańcucha głównego polimeru grup amidowych znacznie podwyższyło zarówno stabilność, jak i wartość Δn w porównaniu z poliestroimidami. Biorąc pod uwagę wpływ podstawnika w grupie azobenzenowej stwierdzono, że w poliamidoimidach (**PAI(CH₃)**, **PAI(CH₃)-3**) wprowadzenie podstawnika metylowego w grupie azobenzenowej wpływa na obniżenie stabilności Δn , w porównaniu z poliamidoimidami zawierającymi grupę hydroksylową. Natomiast, w przypadku poliestroimidów (**PESI(OH)**) obserwowano że, grupa hydroksylowa zmniejszała stabilność wyindukowanej dwójłomności, ale nie wpływała na jej wartość, w porównaniu do grupy metylowej (**PESI(CH₃)**). Fotoindukowana dwójłomność układów „gość-gospodarz” opartych na matrycach poliestroimidowych i poliamidoimidowych wyniosła odpowiednio 0,003-0,02 i 0,007-0,014. Relaksacja wyindukowanej dwójłomności po zakończeniu naświetlania wyniosła 8-20% dla **PESI** i ok. 30% dla **PAI** po 15-20 min. Analizując wpływ budowy układów opartych na matrycach poliamidoimidowych stwierdzono, że wprowadzenie pierścieni pirydyny w łańcuchu bocznym, umożliwiło otrzymanie układu supramolekularnego (**PAI-I-b**), co pozwoliło na otrzymanie jednakowej wartości i stabilności fotoindukowanej dwójłomności po wyłączeniu wiązku wzbudzającej, jak w przypadku układu domieszkowanego **PAI-II-a**, który zawierał mniejszą ilość azobarwnika. Wydaje się, że wytworzenie wiązania wodorowego w tego typu układach, pozwala otrzymać wyższą wartość dwójłomności, niż w polimerach domieszkowanych. W przypadku polimerów opartych na matrycach poliestroimidowych, wykorzystanie dwóch wiązek lasera (405 i 445 nm) pozwoliło na określenie wpływu budowy azochromoforu na Δn . Poliestroimidy zawierające pochodne azobenzenu (**PESI-I-a**, **PESI-II-a**)

charakteryzowały się w przybliżeniu równie wysokimi wartościami dwójłomności wytworzonymi pod wpływem wiązki 405 i 445nm, w odróżnieniu do układów z pochodnymi azopirydyny (dwójłomność dla 445 nm mniejsza niż dla 405 nm). Wyniki te sugerują, że izomery *cis* pochodnych azopirydyny słabiej absorbują promieniowanie 445 nm niż 405 nm. Pomimo otrzymania układów supramolekularnych **PESI-IV-a** i **PESI-V-a** z pochodną azopirydyny zawierającą podstawnik w postaci atomu fluoru, wartości Δn były niższe niż układów domieszkowanych posiadających pochodne azobenzenu z grupą fenolową (**PESI-I-a**, **PESI-II-a**). Wynik ten wskazuje na niewielką wydajność fotoizomeryzacji badanego chromoforu azopirydynowego **AzPy(F)**. Prawdopodobne jest, że jego izomeryzacja zachodzi poprzez przemieszczenie pierścienia pirydyny względem wiązania $-N=N-$, który może być zablokowany w wyniku wytworzenia wiązania wodorowego z matrycą polimerową (**PESI-V-a**). Wysoką wartość dwójłomności obserwowano dla **PESI-III-a** zawierającego pochodną azopirydyny **AzPy(OH)** z łącznikiem alkoksylowym. Dość duża odpowiedź optyczna tego układu może być wynikiem wytworzenia wiązania wodorowego z matrycą. Wiązanie wodorowe w tym przypadku tworzy się z dala od pierścienia pirydyny azobarwnika, co może pozwalać na swobodną izomeryzację *trans-cis* chromoforu. Stabilność wygenerowanej Δn w układach poliestroimidowych była wyższa dla polimerów supramolekularnych (**PESI-III-a**, **PESI-IV-a**, **PESI-V-a**), niż domieszkowanych (**PESI-I-a**, **PESI-II-a**). Biorąc pod uwagę wpływ budowy łańcucha głównego matryc poliimidowych stwierdzono, że wykorzystanie matryc poliamidoimidowych nie wpływa na poprawę wartości i stabilności fotoindukowanej dwójłomności, tak jak to miało miejsce w przypadku poliamidoimidów funkcjonalizowanych. Najprawdopodobniej jest to związane możliwością tworzenia międzylańcuchowych wiązań wodorowych, hamujących izomeryzację azobarwników, jak również z budową azochromoforów, które mogą wykazywać różną odpowiedź fotooptyczną wpływającą na fotoindukowaną dwójłomność.

W niniejszej pracy, zastosowano równanie Fox'a do oszacowania wartości T_g , w układach zawierających niekowalencyjnie przyłączony azobarwnik. Jak wiadomo autorce, w literaturze nie wykorzystano metody teoretycznej do wyznaczania T_g w tego typu układach. Obserwowano bardzo dobre dopasowanie obliczonych wartości T_g z wartościami eksperymentalnymi, wyznaczonymi metodą DSC. Otrzymane wyniki potwierdzają możliwość wykorzystania wzoru Fox'a do określania wartości T_g polimerów, w których

azobarwnik nie jest połączony wiązaniem kowalencyjnym z matrycą polimerową. Podejście teoretyczne może być przydatnym narzędziem do (i) przewidywania T_g układów zawierających niekowalencyjnie przyłączony azobarwnik, przy znajomości jedynie temperatur zeszklenia i zawartości składników mieszaniny, (ii) określenia zawartości barwnika w układzie, w celu otrzymania polimeru o pożądanej wartości T_g .

W pracy przedstawiono także wstępne badania aplikacyjne wybranych poliimidów, które zostały przeprowadzone przez prof. WAT dr hab. inż. Wiktora Piecka i dr inż. Rafała Węglowskiego z Instytutu Fizyki Stosowanej Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Do badań wytypowano poliimidy funkcjonalizowane, czyli poliestroimid **PESI(F)** i poliamidoimid **PAI(F)** zawierające azochromofory podstawnikami w postaci atomów fluoru. Poliimidy posłużyły do skonstruowania komórek ciekłokrystalicznych, z warstwami sterującymi – poliimidami, opartych na zjawisku zmiany uporządkowania molekuł LC indukowanej światłem. Badania potwierdziły porządkowanie mieszaniny ciekłokrystalicznej przez warstwy azopoliimidowe, które następnie wykorzystano do otrzymania urządzeń elektrooptycznych tj. jedno i dwuwymiarowych siatek dyfrakcyjnych przestrajalnych napięciem elektrycznym, soczewek Fresnel'a oraz warstw tworzących wiry optyczne „Vortex”.

W kontekście dokonanego przeglądu literatury, otrzymane w pracy azopoliimidy funkcjonalizowane (**PAI(F)**, **PAI(OH)**, **PAI(H)**) charakteryzowały się wysoką wartością dwójłomności (ok. 0,06) i jej stabilnością po naświetlaniu (relaksacja zaledwie o 1,5%). Najwyższą wartość fotoindukowanej dwójłomności (0,035) odnotowano w literaturze dla poliimidu funkcjonalizowanego karbazolową pochodną azobenzenu. Polimer wykazywał 14-procentowy spadek wygenerowanej dwójłomności po naświetlaniu. Należy zauważyć, że otrzymane w niniejszej pracy poliamidoimidy zawierające dwie grupy azobenzenowe w merze, wykazywały prawie dwukrotnie wyższe wartości dwójłomności i znacznie wyższą stabilność po wyłączeniu wiązki wzbudzającej. Pomimo faktu, że najwyższe wartości fotoindukowanej dwójłomności odnotowane w literaturze dla azopolimerów funkcjonalizowanych, są o prawie rząd wielkości wyższe (azopolieterosulfony $\Delta n = 0,2418-0,4449$; relaksacja o ok. 7%), poliamidoimidy otrzymane w niniejszej pracy wykazują niezwykle stabilną wartość Δn po wyłączeniu wiązki lasera wzbudzającego. Ponadto, wykazano że wartość dwójłomności równa 0,02 (**PESI(F)**) jest wystarczająca, by możliwe było wykorzystanie poliimidów jako warstw porządkujących LC.

Pomimo określenia wpływu wielu elementów budowy azopoliimidów na właściwości fizykochemiczne, w tym możliwość tworzenia międzyłańcuchowych wiązań wodorowych oraz fotoindukowaną dwójłomność, pozostają problemy nierozwiązane w niniejszej rozprawie doktorskiej. Szczególne zainteresowanie budzą takie zagadnienia jak: zawartość azobarwnika w układach typu „gość-gospodarz” opartych na matrycach poliamidoimidowych, wpływ wartości mas molowych poliimidów funkcjonalizowanych na możliwość tworzenia wiązań wodorowych oraz fotoindukowaną dwójłomność. Przedstawione wyniki właściwości optycznych w zakresie UV-vis układów dowodzą, że zawartość azobarwnika może mieć szczególny wpływ na wartość fotoindukowanej dwójłomności, w przypadku układów opartych na matrycach mogących tworzyć międzyłańcuchowe wiązania wodorowe. W pracy dowiedziono, że w poliamidoimidach zawierających grupę azobenzenową między pierścieniami imidowymi, nie zostaje wygenerowana dwójłomność ze względu na tworzenie międzyłańcuchowych wiązań wodorowych, co zdecydowanie ogranicza możliwość izomeryzacji chromoforów. Otrzymane polimery wykazywały niskie masy molowe, co może znacznie ułatwiać tworzenie wiązań wodorowych między łańcuchami. Zwiększenie mas molowych powinno ograniczyć ich tworzenie, ze względu na bardziej skłębioną strukturę. W celu odpowiedzenia na te zagadnienia, niezbędne jest przeprowadzenie dalszych badań, które zostaną wykonane poza zakresem pracy doktorskiej.

6. Część eksperymentalna

6.1. Metody eksperymentalne

Analiza spektralna magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). Widma protonowe (^1H NMR) magnetycznego rezonansu jądrowego wykonano na spektrometrze Avance II MHz Ultra Shield Plus (Bruker) 600MHz. Do pomiarów użyto DMSO- d_6 lub CDCl_3 jako rozpuszczalniki, stosując TMS jako wzorzec.

Analiza spektralna w podczerwieni (FTIR). Widma absorpcyjne w podczerwieni wykonano na spektrometrze Nicolet 6700 FTIR (Thermo Scientific). Pomiary wykonano dla związków w pastylkach KBr. Próbkę do badań wiązań wodorowych została przygotowana poprzez otrzymanie roztworu układów typu „gość-gospodarz” w NMP, które zostały następnie nakropione na przygotowanie wcześniej pastylki KBr. Rozpuszczalnik został odparowany przez ogrzewanie w suszarce 50-130 °C przez 4-12 h. Transmisję promieniowania podczerwonego rejestrowano w zakresie spektralnym 450 – 4000 cm^{-1} .

Analiza elementarna. Wykonano na aparacie Perkin Elmer Analyser 2400 w zakresie grzania 25-1100 °C w atmosferze tlenu.

Analiza spektralna UV-Vis. Widma absorpcyjne w zakresie UV-Vis rejestrowano na spektrofotometrze Jasco V-570 UV-Vis-NIR. Pomiary wykonywano w postaci roztworów związków w NMP ($1 \cdot 10^{-5}$ mol/l) w kuwetach kwarcowych 1,0 cm lub w postaci warstw polimerowych na płytkach szklanych w zakresie spektralnym 260-700 nm.

Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC). Temperatury zeszklenia (T_g) i temperatury topnienia (T_t) wyznaczono za pomocą aparatu TA-DSC 2010 firmy TA Instrument Newcastle, DE, USA. Pomiary prowadzono w atmosferze argonu, stosując szybkość ogrzewania 20 °C/min. Temperatury zeszklenia odczytano z drugiego biegu ogrzewania. Wyznaczenie T_g azochromoforów wykonano następująco: próbkę podgrzewano powyżej T_t , a następnie drastycznie schłodzono ciekłym azotem do temp. -35 °C. Podczas drugiego cyklu grzania na termogramach obserwowano T_g , krystalizację i topnienie azobarwników. Próbkę polimerów typu „gość-gospodarz” została przygotowane zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 6.6. Wartości T_g zostały wyznaczone następująco: pierwszy cykl grzania prowadzono w zakresie temp. 20-190 °C. Proces grzania zakończono zaraz po zeszkleniu polimeru. Następnie próbkę schłodzono ciekłym azotem do temp. pokojowej

i przeprowadzono drugi cykl ogrzewania w zakresie 20-210 °C, w którym obserwowano T_g azopolimerów. Ponadto, w celu kontroli niezmienności składu układów, próbki ważono zarówno przed, jak i po pomiarze DSC. Matryce poliamidoimidowe zostały poddane kilkukrotnym cyklom grzania i chłodzenia. Maksymalna temperatura grzania została dobrana tak, by była powyżej T_g polimeru, ale poniżej temp. 5% ubytku masy. Następnie próbkę chłodzono w warunkach pokojowych i w analogiczny sposób poddawano kolejnym cyklom grzania i chłodzenia.

Analiza termograwimetryczna (TGA). Dynamiczną analizę termograwimetryczną przeprowadzono za pomocą termograwimetru Pyris-1 Perkin Elmer, TA Instruments SDT Q600 lub Mettler Toledo TGA/DSC STARe w atmosferze argonu lub azotu przy szybkości ogrzewania 10-20 °C/min w zakresie temperatur 25-900 °C z przepływem gazu 60 ml/min.

Analiza rentgenowska (X-ray). Pomiary szerokokątowej dyfrakcji promieni rentgenowskich wykonano za pomocą dyfraktometru HZG-4 Carl Zeiss Jena, stosując, jako źródło promieniowania lampę $\text{CuK}\alpha$.

Chromatografia żelowa (SEC). Masy molowe (M_n , M_w) oraz ich stosunkach (M_w/M_n) zostały wyznaczone metodą chromatografii żelowej w układzie pomiarowym zawierającym: pompę izokrytyczną Agilent Technologies 1200, detektor wielokątowego rozpraszania światła ($\lambda = 658 \text{ nm}$) DAWN HELEOS, detektor refraktometryczny Δn -2010 RI (WGE Dr. Bures) oraz zestaw kolumn PL gel guard, PSS GRAM 100 Å, PSS GRAM 1000 Å i PSS GRAM 3000 Å. Pomiary wykonano w DMF-ie z dodatkiem 5 mmol/l LiBr w temp. 45 °C, stosując przepływ eluentu 1 ml/min. Roztwór próbki filtrowano przed wstrzyknięciem na kolumnę, stosując filtr SRP 15 o rozmiarze 0,2 μm . Masy molowe i ich rozrzut zostały obliczone w oparciu o kalibrację wykonaną standardami polistyrenowymi.

Fotoindukowana dwójłomność. Warstwy na podłożu szklanym zostały wykonane metodą wylewania z roztworu (0,1 g polimeru w 1,5 ml NMP), które następnie były suszone w temp. 100 - 120 °C przez 24 h (w zależności od T_g polimeru) w celu odparowania rozpuszczalnika. Grubość wytworzonych warstw mieściła się w zakresie 100-1000 nm. Źródło wiązki wzbudzającej stanowiły lasery diodowe o długości fali 405 lub 445 nm. Do odczytu dwójłomności użyto wiązkę lasera półprzewodnikowego o długości fali 690 nm. Procesy narastania dwójłomności i jej relaksację po wyłączeniu wiązki wzbudzającej monitorowano przez czas 5-20 min.

6.2. Materiały

Odczynniki: azotan(III) sodu, wodorotlenek sodu, wodorotlenek potasu, bezwodny węglan potasu, jodek potasu, octan sodu, *p*-toluidyna, fenol, 2,3-diaminopirydyna były zakupione w firmie POCH. 4-aminofenol, *m*-fenyldiamina, anilina, 4-fluoroanilina, 6-chloroheksanon, , 4-aminopirydyna, 4-fluoronitrobenzen, chlorek kwasu trójmelitowego, *N,N*-di-2-hydroksyetyloanilina, 2,6-diaminopirydyna, 4,4'-metylenobis(2,6-dimetyloanilina), 4,4'-diamino[1,1'-bifenyl]-3,3'-diol, rezorcyna zostały zakupione w firmie Sigma-Aldrich. Dichlorowodorek 2,4-diaminofenolu został zakupiony w firmie Fluka. 3,3'-bis[(piryd-4-yl)metoksy][1,1'-bisfenylo]-4,4'-diamina została otrzymana przez mgr inż. Magdalenę Wójtowicz z CMPW PAN w Zabrzu.

Rozpuszczalniki: *N*-metylopirolidon-2 (NMP), dimetylosulfotlenek (DMSO), dichlorobenzen, alkohol metylowy zakupiono w firmie Sigma-Aldrich. Chloroform (CHCl₃), chlorek metylenu (CH₂Cl₂), cykloheksanon, dimetyloformamid (DMF), cykloheksanon, aceton, kwas chlorowodorowy, bezwodnik octowy, pirydyna zakupiono w firmie POCH. Pirydynę oczyszczano przez destylację. Tetrahydrofuran (THF) zakupiono w firmie Fluka.

6.3. Synteza azochromoforów

6.3.1. Synteza azodiamin

Diaminy syntezowano zgodnie z procedurą opisaną w pracy^[86]. Azodiaminy otrzymano poprzez rozpuszczenie odpowiedniej aminy (30 mmol) w 30 ml H₂O z dodatkiem 8,1 ml stężonego HCl. W przypadku słabej rozpuszczalności aminy, do układu dodawano dodatkowe 30 ml metanolu. Po całkowitym rozpuszczeniu związku, mieszaninę umieszczono w łaźni lodowej i kroplami dodano roztwór azotanu(III) sodu (30 mmol) w 5 ml H₂O. Następnie rozpoczęto wkraplanie roztworu *m*-fenyldiaminy (30 mmol) w 30 ml metanolu. Po całkowitym wkropleniu całość pozostawiono na łaźni lodowej (0-5 °C) przez 30 minut. W celu zobojętnienia mieszaniny dodano dwie porcje bezwodnego octanu sodu (84 mmole) w odstępie czasowym 30 minut. Mieszaninę zobojętniono (pH= 6-7) poprzez dodanie 10% roztworu NaOH. Całość przesączono i przemyto wodą dejonizowaną. Powstały osad suszono na powietrzu.

2,4-Diamino-4'-metyloazobenzen (**DA(CH₃)**) otrzymano z m-fenylodiaminy i p-toluidyny. ¹H NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 2,39 (d, CH₃, 3H), 5,91 (s, NH₂, 2H), 6,06 (s, NH₂, 2H), 6,14 (d, ArH, 1H), 6,16 (d, ArH, 1H), 7,23 (d, ArH, 2H), 7,24 (d, ArH, 2H), 7,63 (d, ArH, 1H), 7,64 (d, ArH, 2H), 7,66 (d, ArH, 2H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3496–3364 (NH₂); 2900 (CH₃); 1585 (–N=N–). Analiza elementarna C₇H₁₄N₄ (226,28 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 69,00/68,92; N, 24,76/24,70; H, 6,24/6,27.

2,4-Diamino-4'-hydroksyazobenzen (**DA(OH)**) otrzymano z m-fenylodiaminy i 4-aminofenolu. Wydajność 74%. ¹H NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 5,69 (s, NH₂, 2H), 5,85 (s, ArH, 1H), 5,94 (d, ArH, 1H), 6,74 (s, NH₂, 2H), 6,79 (d, ArH, 2H), 7,29 (d, ArH, 1H), 7,55 (d, ArH, 2H), 9,65 (s, OH, 1H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3468–3380 (NH₂); 3129–2996 (OH); 1586 (–N=N–). Analiza elementarna C₆H₁₂N₄O (228,25 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 63,15/63,52; N, 24,55/24,92; H, 5,30/5,47.

2,4-Diaminoazobenzen (**DA(H)**) otrzymano z m-fenylodiaminy i aniliny. Wydajność 85%. ¹H NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 5,85 (d, ArH, 1H), 5,91 (s, NH₂, 2H), 5,99 (dd, ArH, 1H), 7,05 (s, NH₂, 2H), 7,26 (t, ArH, 1H), 7,36 (d, ArH, 1H), 7,41 (t, ArH, 2H), 7,67 (dd, ArH, 2H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3470, 3369 (–NH₂); 1567 (–N=N–). Analiza elementarna C₆H₁₂N₄ (212,25 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 67,91/66,75; N, 26,40/25,57; H, 5,69/5,67.

4-Diamino-4'-fluoroazobenzen (**DA(F)**) otrzymano z m-fenylodiaminy i 4-fluoroaniliny. Wydajność 85%. ¹H NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 5,85 (d, ArH, 1H), 5,91 (s, NH₂, 2H), 5,98 (dd, ArH, 1H), 6,99 (s, NH₂, 2H), 7,22 (d, ArH, 2H), 7,34 (d, ArH, 1H), 7,72 (d, ArH, 2H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3496–3364 (NH₂); 1588 (–N=N–); 516 (F). Analiza elementarna C₆H₁₁N₄F (230,25 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 62,60/63,94; N, 24,33/24,17; H, 4,82/4,80.

6.3.2. Synteza 2,4-dihydroksyazobenzenu

Diol zawierający grupę azobenzenową (**DIOL(H)**) syntezowano zgodnie z procedurą opisaną w pracy [92]. Anilinę (30 mmol) rozpuszczono w mieszaninie 40 ml H₂O z dodatkiem 18,1 ml stężonego HCl. Po całkowitym rozpuszczeniu związku, mieszaninę umieszczono w łaźni lodowej i kroplami dodano roztwór azotanu(III) sodu (30 mmol) w 5 ml H₂O. Następnie rozpoczęto wkraplanie roztworu rezorcyny (30 mmol) w 50 ml metanolu. Po całkowitym wkropleniu całość pozostawiono na łaźni lodowej (0-5 °C) przez 30 minut.

W celu zobojętnienia mieszaniny dodano dwie porcje bezwodnego octanu sodu (84 mmole) w odstępie czasowym 30 minut. Mieszaninę zobojętniono (pH= 6-7) poprzez dodanie 10% roztworu NaOH. Całość przesączono i przemyto wodą dejonizowaną. Powstały osad suszono na powietrzu.

DIOL(H) Wydajność 90 %. ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 6,35 (s, ArH, 1H), 6,50 (dd, ArH, 1H), 7,44-7,47 (t, ArH, 1H), 7,51-7,54 (t, ArH, 2H), 7,68 (d, ArH, 1H), 7,84 (d, ArH, 2H), 10,59 (s, OH, 1H), 12,43 (s, OH, 1H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3358 (OH), 1591 (-N=N-). Analiza elementarna $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (214,22 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 67,28/66,73; N, 13,08/13,15; H, 4,70/4,48.

6.3.3. Synteza fenoli z grupą azobenzenową

Azoalkohole otrzymano zgodnie z procedurą opisaną w publikacji [144]. Fenol (33 mmole) i NaNO_2 (36 mmoli) rozpuszczono w 10% roztworze NaOH (12,5 ml), który dodawano kroplami do roztworu aminy (40 mmoli) rozpuszczonej w stężonym HCl (28 ml), przy intensywnym mieszaniu na mieszadle magnetycznym w temperaturze 0 °C. Proces wkraplania trwał 30 min. Całość pozostawiono na mieszadle w łaźni lodowej na godzinę. Otrzymaną mieszaninę zobojętniono do pH= 6-7 przez dodanie 10% roztworu NaOH. Osad odsączono, przemyto kilkakrotnie wodą dejonizowaną i suszono. Produkt oczyszczono przez krystalizację z metanolu i acetonu (v/v 1:1).

4-[(4-Metylofenyl)diazo]fenol (**Az(CH₃)**) otrzymano z fenolu i p-toluidyny. Wydajność 40%. ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 2,37 (s, CH_3 , 3H), 6,91 (d, ArH, 2H), 7,38 (d, ArH, 2H), 7,71 (d, ArH, 2H), 7,76 (d, ArH, 2H) 10,23 (s, OH, 1H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3098 (OH); 2917 (CH_3); 1583 (-N=N-). Analiza elementarna $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ (212,25 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 73,56/73,00; N, 13,20/13,18; H, 5,70/5,43.

4-[(4-Fluorofenyl)diazo]fenol **Az(F)** otrzymano z fenolu i 4-fluoroaniliny. Wydajność 85%. ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 6,92 (d, ArH, 2H), 7,37 (t, ArH, 2H), 7,73 (d, ArH, 2H), 7,86 (t, ArH, 2H), 10,31 (s, OH, 1H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3360 (OH); 1597 (-N=N-); 542 (F). Analiza elementarna $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{OF}$ (200,21 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 71,99/71,58; N, 13,99/13,78; H, 4,53/4,52.

6.3.4. Synteza eteryfikowanych azoalkoholi

4-[4-(6-Hydroheksylo)fenyloazo]pirydyna (**AzPy(OH)**) i 4-[4-(6-hydroheksylo)fenyloazo]benzen (**Az(OH)**) otrzymano zgodnie z procedurą opisaną w pracy^[144]. 4-(4-Hydroksyfenyloazo)pirydyna lub 4-(4-hydroksyfenyloazo)benzen (otrzymane według opisu 4.3.2.) (2,5 mmola), 6-chloroheksanol (2,75 mmola), bezwodny K_2CO_3 (2,75 mmola) i katalityczna ilość KI, zostały rozpuszczone w 10 ml *N,N*-dimetyloformamidu w okrągłodennej kolbce 25 ml przy intensywnym mieszaniu. Roztwór był utrzymywany pod refluksiem w temperaturze 110 °C przez 5 godz. w atmosferze argonu. Po ochłodzeniu, osad wytrącono w 30 ml wody dejonizowanej przy intensywnym mieszaniu. Osad odsączono, przemyto kilkoma porcjami wody dejonizowanej i suszono w próżni w temp. 100 °C.

4-[4-(6-Hydroheksylo)fenyloazo]pirydyna (**AzPy(OH)**). Wydajność 87%. 1H NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 1,36-1,43 (m, $OCH_2(CH_2)_3CH_2CH_2OH$, 6H), 1,72-1,75 (m, $OCH_2(CH_2)_3CH_2CH_2OH$, 2H), 3,37-3,41 (m, $OCH_2(CH_2)_3CH_2CH_2OH$, 2H), 4,09 (t, $OCH_2(CH_2)_3CH_2CH_2OH$, 2H), 4,32 (t, $OCH_2(CH_2)_3CH_2CH_2OH$, 1H), 7,14 (d, ArH, 2H), 7,68 (d, ArH, 2H), 7,93 (d, ArH, 2H), 8,78 (d, ArH, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3072 (OH); 2936-2862 (CH_2); 1591 ($-N=N-$); 1255 ($-C-O-C-$); 1000 (pirydyna). Analiza elementarna $C_{17}H_{21}N_3O_2$ (299,37 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 68,20/68,46; N, 14,04/14,28; H, 6,99/7,24.

4-[4-(6-Hydroheksylo)fenyloazo]benzen (**Az(OH)**). Wydajność 80%. 1H NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 1,32-1,35 (m, $OCH_2CH_2(CH_2)_2CH_2CH_2OH$, 2H), 1,36-1,44 (m, $OCH_2CH_2(CH_2)_2CH_2CH_2OH$, 4H), 1,73 (m, $OCH_2(CH_2)_3CH_2CH_2OH$, 2H), 3,32 (m, $OCH_2(CH_2)_3CH_2CH_2OH$, 2H), 4,09 (t, $OCH_2(CH_2)_3CH_2CH_2OH$, 2H), 4,32 (t, $OCH_2(CH_2)_3CH_2CH_2OH$, 1H), 7,09 (d, ArH, 2H), 7,46 (d, ArH, 2H), 7,49 (d, ArH, 1H), 7,58 (t, ArH, 2H), 7,91 (d, ArH, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3286 (OH); 2937-2861 (CH_2); 1588 ($-N=N-$); 1253 ($-C-O-C-$). Analiza elementarna $C_{18}H_{22}N_2O_2$ (298,38 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 72,45/72,48; N, 9,38/9,88; H, 7,43/6,97.

6.3.5. Synteza 4-(4-fluorofenyloazo)pirydyny

4-(4-Fluorofenyloazo)pirydyna **AzPy(F)** otrzymano według procedury opisanej w publikacji^[168]. 4-Aminopirydyna (9 mmoli) i KOH (30 mmoli) zostały rozpuszczone

w dimetyloformamidzie (5 ml). Następnie dodano 4-fluoronitrobenzen (3 mmole). Reakcja przebiegała w temp. 150 °C przez 24 godz. w atmosferze argonu. Surowy produkt był wytrącony w wodzie dejonizowanej a następnie ekstrahowany z mieszaniny rozpuszczalników (chlorek metylenu: woda, v/v 1:1). Wydajność 15%. ¹H NMR (CDCl₃, δ, ppm): 7,02 (d, ArH, 2H), 7,21 (d, ArH, 2H), 8,23 (d, ArH, 2H), 8,48 (d, ArH, 2H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 1639 (-C=C-); 1584 (-N=N-); 1000 (pirydyna); 527 (F). Analiza elementarna C₁₁H₈N₃F (189,19 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 63,49/63,52; N, 22,21/24,92; H, 4,26/5,47.

6.4. Synteza dibezwodników

Dibezwodniki syntezowano zgodnie z procedurą opisaną w pracy ^[148]. W okrągłodennej kolbie trójszyjnej zaopatrzonej w mieszadło oraz chłodnicę umieszczono chlorek kwasu trimelitowego (TMACl) (24 mmole), który rozpuszczono w acetonie lub THF-ie (25 ml) ogrzewając do temp. 60-80°C. W wkraplaczu umieszczono roztwór diaminy lub diolu (8 mmoli) w acetonie lub THF-ie (25 ml) z dodatkiem pirydyny (2,2 ml), który wkraplano przez około 40 minut przy intensywnym mieszaniu. Po wkropleniu roztworu reakcja przebiegała w temp. 60-80 °C przez godzinę w atmosferze argonu. Po tym czasie osad przesączono i przemyto acetonem. Produkt oczyszczono poprzez gotowanie w bezwodniku octowym, a następnie suszono w piecyku próżniowym w temp. 80-200 °C przez 24 h.

Dibezwodnik 4,4'-(2,4-diamido-4'-metyloazobenzeno)bisftalowy (**DB(CH₃)**) otrzymano z TMACl i 2,4-diamino-4'-metyloazobenzenu (**DA(CH₃)**). Wydajność 38%. ¹H NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 2,37 (s, 3H, CH₃), 7,37 (d, ArH, 2H), 7,83 (dd, ArH, 1H), 7,89 (d, ArH, 1H), 7,91 (d, ArH, 2H), 8,23 (d, ArH, 1H), 8,27 (d, ArH, 1H), 8,51 (d, ArH, 1H), 8,53 (dd, ArH, 1H), 8,63 (d, ArH, 1H), 8,84 (dd, ArH, 1H), 11,09 (s, NH, 1H), 11,37 (s, NH, 1H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3400 (NH); 2922 (CH₃); 1851, 1772 (C=O w pierścieniu dibezwodnika), 1682 (C=O w grupie amidowej); 1500 (-N=N-). Analiza elementarna C₃₁H₁₈N₄O₈ (574,50 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 64,81/64,48; N, 9,75/9,46; H, 3,16/3,30.

Dibezwodnik 4,4'-(2,4-diamido-4'-hydroksyazobenzeno)bisftalowy (**DB(OH)**) otrzymano z TMACl i 2,4-diamino-4'-hydroksyazobenzenu (**DA(OH)**). Wydajność 83%. ¹H NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 6,91 (d, ArH, 2H), 7,79 (d, ArH, 1H), 7,81 (d, ArH, 1H), 7,83 (d, ArH, 1H), 7,86 (d, ArH, 1H), 8,21 (d, ArH, 1H), 8,27 (d, ArH, 1H), 8,52 (d, ArH, 2H),

8,58 (s, ArH, 1H), 8,63 (s, ArH, 1H), 8,80 (d, ArH, 1H), 10,31 (s, OH, 1H), 10,99 (s, NH, 1H), 11,36 (s, NH, 1H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3358 (NH); 3085 (OH); 1851, 1773 (C=O w pierścieniu bezwodnika); 1682 (C=O w grupie amidowej); 1581 (-N=N-). Analiza elementarna $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_9$ (576,47 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 62,50/62,21; N, 9,72/8,79; H, 2,80/3,22.

Dibezwodnik 4,4'-(2,4-diamido-azobenzeno)bisftalowy (**DB(H)**) otrzymano z TMACl i 2,4-diamino-azobenzenu (**DA(H)**). Wydajność 95%. ^1H NMR (DMSO-d_6 , δ , ppm): 7,56 (m, ArH, 3H), 7,91 (m, ArH, 4H), 8,23 (d, ArH, 1H), 8,27 (d, ArH, 1H), 8,53 (dd, ArH, 2H), 8,63 (d, ArH, 2H), 8,81 (d, ArH, 1H), 11,08 (s, NH, 1H), 11,36 (s, NH, 1H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3062 (NH); 1858, 1777 (C=O w pierścieniu bezwodnika); 1682 (C=O w grupie amidowej); 1597 (-N=N-). Analiza elementarna $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_8$ (560,47 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 64,29/61,57; N, 10,00/10,64; H, 2,88/2,81.

Dibezwodnik 4,4'-(2,4-diamido-4'-fluoroazobenzeno)bisftalowy (**DB(F)**) otrzymano z TMACl i 4-diamino-4'-fluoroazobenzenu (**DA(F)**). Wydajność 85%. ^1H NMR (DMSO-d_6 , δ , ppm): 7,42 (d, ArH, 2H), 7,83 (d, ArH, 1H), 7,85 (d, ArH, 1H), 7,91 (d, ArH, 2H), 8,01 (d, ArH, 1H), 8,20 (d, ArH, 1H), 8,32 (d, ArH, 2H), 8,35 (d, ArH, 1H), 8,80 (d, ArH, 1H), 8,85 (d, ArH, 1H), 11,06 (s, NH, 1H), 11,13 (s, NH, 1H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3066 (NH); 1779, 1721 (C=O w pierścieniu bezwodnika); 1603 (-C=O w grupie amidowej); 1591 (-N=N-); 551 (F). Analiza elementarna $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_8\text{F}$ (578,46 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 62,29/62,53; N, 9,69/9,41; H, 2,61/2,42.

Dibezwodnik 1,3-[fenylo-di(benzeno-5-amido-1,2-dicarboksylowy)] (**DB**) otrzymano z TMACl i m-fenylodiaminy. Wydajność 92%. ^1H NMR (DMSO-d_6 , ppm): 7,34 (t, ArH, 1H), 7,53 (d, ArH, 2H), 7,78 (d, ArH, 1H), 8,01 (t, ArH, 2H), 8,16 (d, ArH, 2H), 8,53 (t, ArH, 2H), 10,56 (s, NH, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3076 (NH); 1706, 1699 (C=O w pierścieniu bezwodnika); 1647 (C=O w grupie amidowej). Analiza elementarna $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8$ (456,36 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 63,16/64,68; N, 6,14/6,02; H, 2,65/2,48.

Dibezwodnik 1,3-[pirydyno-di(benzeno-5-amido-1,2-dicarboksylowy)] (**DB(Py)**) otrzymano z TMACl i 2,6-diaminopirydyny. Wydajność 45%. ^1H NMR (DMSO-d_6 , δ , ppm): 7,89 (d, ArH, 2H), 8,10 (t, ArH, 1H), 8,21 (d, ArH, 2H), 8,48 (d, ArH, 2H), 8,59 (m, ArH, 2H), 11,06 (s, NH, 1H), 11,25 (s, NH, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3066 (NH); 1849, 1787 (C=O w pierścieniu bezwodnika); 1646 (-C=O w grupie amidowej); 998 (pirydyna). Analiza elementarna $\text{C}_{23}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_8$ (433,33 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 55,03/55,99; N, 38,51/38,77; H, 6,47/4,45.

Dibezwodnik 1,3-[fenylo-di(benzeno-5-estro-1,2-dicarboksylowy)] **DB(ester)** otrzymano z TMACl i rezorcyny. Wydajność 25%. ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 7,72 (d, ArH, 2H), 7,93 (t, ArH, 1H), 8,10 (t, ArH, 2H), 8,20 (s, ArH, 1H), 8,44 (t, ArH, 2H), 8,85 (d, ArH, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 1855, 1783 (C=O), 1706 (-O-CO-). Analiza elementarna $\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$ (458,33 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 62,89/62,39; H, 2,20/2,63.

Dibezwodnik 4,4'-(2,4-diestro-azobenzeno)bisftalowy **DB(ester)(H)** otrzymano z TMACl i 2,4-dihydroksyazobenzenu (**DIOL(H)**). Wydajność 30%. ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 7,48 (d, ArH, 1H), 7,53 (d, ArH, 2H), 7,67 (d, ArH, 2H), 7,85 (d, ArH, 1H), 8,00 (d, ArH, 1H), 8,30 (t, ArH, 2H), 8,67 (d, ArH, 4H), 8,71 (d, ArH, 1H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 1855, 1779 (C=O w pierścieniu bezwodnika); 1740 (-O-CO-); 1588 (-N=N-). Analiza elementarna $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_{10}$ (562,44 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 64,44/63,11; N, 4,98/4,60; H, 2,51/2,00.

Dibezwodnik 2,2-*N*-fenyloetylo-aniliono-di-(4-estro-1,2-dicarboksylowy) (**DB(ester)(C₂H₄)**) otrzymano z TMACl i *N,N*-di-(2-hydroksyetylo)aniliny. Wydajność 42%. ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 3,86 (t, CH₂, 2H), 4,51 (t, CH₂, 2H), 6,62 (t, ArH, 1H), 6,93 (dd, ArH, 2H), 7,15 (d, ArH, 2H), 8,13 (dd, ArH, 2H), 8,34 (d, ArH, 2H), 8,39 (d, ArH, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 2973, 3055 (CH₂); 1854, 1814, 1780 (C=O); 1724 (-O-CO-). Analiza elementarna $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_1\text{O}_{10}$ (505,43 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 61,78/63,71; N, 2,77/2,60; H, 3,79/3,03.

6.5. Synteza poliimidów

Poliimidy syntezowano zgodnie z procedurą opisaną w pracy ^[86]. W kolbce okrągłodennej 25 ml umieszczono równomolowe ilości dibezwodnika i odpowiedniej diaminy. Całość rozpuszczono w mieszaninie rozpuszczalników NMP i 1,2-dichlorobenzenu (v/v 80:20). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano przez 3,5 godz. na mieszadle magnetycznym w temperaturze 175 °C w atmosferze argonu. Produkt wytrącono w metanolu, oczyszczono w aparacie Soxhleta w metanolu i suszono na powietrzu.

PAI(CH₃) otrzymano z dibezwodnika **DB(CH₃)** i diaminy **DA(CH₃)**. Wydajność 89%. ^1H NMR (DMSO- d_6 , δ , ppm): 2,31 (s, CH₃, 3H), 2,35 (s, CH₃, 3H), 7,04 (d, ArH, 2H), 7,29 (d, ArH, 2H), 7,34 (dd, ArH, 1H), 7,37-7,55 (m, ArH, 3H), 7,58 (d, ArH, 1H), 7,73 (d, ArH, 2H), 7,76 (d, ArH, 2H), 7,83 (d, ArH, 1H), 7,92 (d, ArH, 1H), 8,18 (d, ArH, 1H), 8,55 (dd, ArH, 1H), 8,65 (d, ArH, 1H), 8,92 (dd, ArH, 1H), 10,92 (s, NH, 1H), 11,36 (s, NH, 1H).

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3365 (NH); 3030 (CH_3); 1781, 1726 (C=O w grupie imidowej); 1678 (C=O w grupie amidowej); 1598 ($-\text{N}=\text{N}-$); 1359 ($-\text{C}-\text{N}-$ rozciągające); 721 ($-\text{C}-\text{N}-$ deformacyjne). Analiza elementarna $[\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_6]_n$ (764,74 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 69,10/67,53; N, 14,65/14,35; H, 3,69/3,99.

PAI(OH) otrzymano z dibezwodnika **DB(OH)** i diaminy **DA(OH)**. Wydajność 52%. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, δ , ppm): 6,86-6,94 (m, ArH, 5H), 7,85-7,92 (m, ArH, 8H), 8,12-8,23 (m, ArH, 2H), 8,50-8,60 (m, ArH, 4H), 8,87 (s, ArH, 1H), 10,30 (s, OH, 1H), 11,02 (s, NH, 1H), 11,37 (s, NH, 1H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3489, 3366 (NH); 3070 (OH); 1765, 1727 (C=O w grupie imidowej); 1684 (C=O w grupie amidowej); 1599 ($-\text{N}=\text{N}-$); 1368 ($-\text{C}-\text{N}-$ rozciągające); 717 ($-\text{C}-\text{N}-$ deformacyjne). Analiza elementarna $[\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_8]_n$ (768,69 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 65,62/62,46; N, 14,58/12,58; H, 3,15/3,35.

PAI(H) otrzymano z dibezwodnika **DB(H)** i diaminy **DA(H)**. Wydajność 98%. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, δ , ppm): 6,79 (s, ArH, 1H), 7,48-7,58 (m, ArH, 6H), 7,69 (d, ArH, 2H), 7,76 (d, ArH, 2H), 7,93 (m, ArH, 4H), 8,13 (dd, ArH, 1H), 8,19 (dd, ArH, 1H), 8,53 (dd, ArH, 2H), 8,60 (m, ArH, 2H), 8,88 (s, ArH, 1H), 11,00 (s, NH, 1H), 11,35 (s, NH, 1H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3374, 3060 (NH); 1778, 1726 (C=O w grupie imidowej); 1682 (C=O w grupie amidowej); 1598 ($-\text{N}=\text{N}-$); 1362 ($-\text{C}-\text{N}-$ rozciągające); 721 ($-\text{C}-\text{N}-$ deformacyjne). Analiza elementarna $[\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{O}_6]_n$ (736,69 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 68,48/72,10; N, 15,21/15,11; H, 3,28/3,97.

PAI(F) otrzymano z dibezwodnika **DB(F)** i diaminy **DA(F)**. Wydajność 58%. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, δ , ppm): 7,00 (s, ArH, 1H), 7,33-7,40 (m, ArH, 4H), 7,88-7,98 (m, ArH, 8H), 8,13-8,20 (m, ArH, 2H), 8,60-8,60 (m, ArH, 4H), 8,85 (s, ArH, 1H), 11,03 (s, NH, 1H), 11,30 (s, NH, 1H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3373-3077 (NH); 1778, 1726 (C=O w grupie imidowej); 1684 (C=O w grupie amidowej); 1592 ($-\text{N}=\text{N}-$); 1365 ($-\text{C}-\text{N}-$ rozciągające); 728 ($-\text{C}-\text{N}-$ deformacyjne); 529 (F). Analiza elementarna $[\text{C}_{40}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{O}_6]_n$ (753,67 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 66,93/64,34; N, 14,86/14,18; H, 2,94/3,24.

PAI(CH_3)-1 otrzymano z dibezwodnika **DB(CH_3)** i m-fenylodiaminy. Wydajność 75%. Analiza elementarna $[\text{C}_{37}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_6]_n$ (646,61 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 68,73/68,01; N, 13,00/13,98; H, 3,43/3,85.

PAI(OH)-1 otrzymano z dibezwodnika **DB(OH)** i m-fenylodiaminy. Wydajność 68%. Analiza elementarna $[\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_7]_n$ (648,58 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 66,67/68,35; N, 12,96/15,43; H, 3,11/4,15.

PAI(CH_3)-2 otrzymano z dibezwodnika **DB** i diaminy **DA(CH_3)**. Wydajność 65%. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, δ , ppm): 2,37 (s, CH_3 , 3H); 7,28-7,39 (m, ArH, 4H); 7,58 (s, ArH, 4H);

8,09-8,14 (m, ArH, 5H); 8,46 (d, ArH, 2H); 8,54 (d, ArH, 2H); 10,71 (d, NH, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3356-3163 (NH); 2923 (CH_3); 1770, 1721 ($\text{C}=\text{O}$ w grupie imidowej); 1665 ($\text{C}=\text{O}$ w grupie amidowej); 1603 ($-\text{N}=\text{N}-$); 1376 ($-\text{C}-\text{N}-$ rozciągające); 723 ($-\text{C}-\text{N}-$ deformacyjne). Analiza elementarna $[\text{C}_{37}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_6]_n$ (646,61 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 68,73/68,01; N, 13,00/12,45; H, 3,43/3,12.

PAI(OH)-2 otrzymano z dibezwodnika **DB** i diaminy **DA(OH)**. Wydajność 22%. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, δ , ppm): 6,88 (s, ArH, 2H), 7,23 (d, ArH, 1H), 7,38 (d, ArH, 1H), 7,57-7,62 (s, ArH, 4H), 7,99-8,15 (m, ArH, 5H), 8,37-8,57 (m, ArH, 4H), 10,61 (s, OH, 1H), 10,72 (d, NH, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3216-3066 (NH); 1780, 1718 ($\text{C}=\text{O}$ w grupie imidowej); 1662 ($\text{C}=\text{O}$ w grupie amidowej); 1605 ($-\text{N}=\text{N}-$); 1376 ($-\text{C}-\text{N}-$ rozciągające); 726 ($-\text{C}-\text{N}-$ deformacyjne). Analiza elementarna $[\text{C}_{36}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_7]_n$ (648,58 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 66,67/68,30; N, 12,96/16,23; H, 3,11/4,26.

PAI(CH₃)-3 otrzymano z dibezwodnika **DB(CH₃)** i 4,4'-metylenobis(2,6-dimetyloaniliny). Wydajność 85%. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, δ , ppm): 2,08 (s, 12H, CH_3), 2,39 (s, 3H, CH_3), 3,97 (s, CH_2 , 2H), 7,18 (s, ArH, 4H), 7,36 (d, ArH, 2H), 7,83 (dd, ArH, 1H), 7,85 (d, ArH, 1H), 7,92 (d, ArH, 2H), 8,14 (d, ArH, 1H), 8,21 (d, ArH, 1H), 8,51 (d, ArH, 1H), 8,54 (dd, ArH, 1H), 8,61 (d, ArH, 1H), 8,91 (dd, ArH, 1H), 10,89 (s, NH, 1H), 11,34 (s, NH, 1H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3376 (NH); 2924, 2863 (CH_3 , CH_2), 1777, 1721 ($\text{C}=\text{O}$ w grupie imidowej); 1677 ($\text{C}=\text{O}$ w grupie amidowej); 1601 ($-\text{N}=\text{N}-$); 1367 ($-\text{C}-\text{N}-$ rozciągające); 723 ($-\text{C}-\text{N}-$ deformacyjne). Analiza elementarna $[\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_6]_n$ (820,85 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 70,23/69,91; N, 13,65/10,90; H, 4,42/4,83.

PAI(OH)-3 otrzymano z dibezwodnika **DB(OH)** i 4,4'-metylenobis(2,6-dimetyloaniliny). Wydajność 86%. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, δ , ppm): 2,03 (s, CH_3 , 12H); 3,95 (s, CH_2 , 2H); 6,92 (d, ArH, 4H); 7,37 (s, ArH, 2H); 7,84 (s, ArH, 1H); 7,88-7,91 (m, ArH, 2H), 7,98 (s, ArH, 1H); 8,20 (d, ArH, 2H); 8,53 (d, ArH, 3H); 8,62 (s, ArH, 1H); 8,90 (s, ArH, 1H); 10,27 (s, OH, 1H); 11,05 (d, NH, 1H); 11,41 (d, NH, 1H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3369 (NH); 1780, 1722 ($\text{C}=\text{O}$ w grupie imidowej); 1684 ($\text{C}=\text{O}$ w grupie amidowej); 1598 ($-\text{N}=\text{N}-$); 1368 ($-\text{C}-\text{N}-$ rozciągające); 722 ($-\text{C}-\text{N}-$ deformacyjne). Analiza elementarna $[\text{C}_{47}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_7]_n$ (790,76 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 71,39/71,40; N, 10,63/10,05; H, 3,82/3,86.

PAI-1-Py otrzymano z dibezwodnika **DB** i modyfikowanej 3,3'-bis[(piryd-4-yl)metoksy][1,1'-bisfenylo]-4,4'-diaminy otrzymanej przez dr inż. Magdalenę Wójtowicz. Wydajność 70%. ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, δ , ppm): 5,28-5,34 (dd, CH_2 , 4H) 6,74-6,76 (m, ArH, 2H), 7,10-7,16 (m, ArH, 2H), 7,26-7,30 (m, ArH, 2H), 7,36-7,39 (m, ArH, 1H), 7,55 (s, ArH,

2H), 7,58 (s, ArH, 4H), 8,00-8,16 (m, ArH, 2H), 8,48 (t, ArH, 3H), 8,58 (s, ArH, 4H), 8,72 (s, ArH, 2H) 10,72 (d, NH, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 1776, 1721 (C=O w grupie imidowej); 1666 (C=O w grupie amidowej); 1373 (-C-N- rozciągające); 1000 (pirydyna); 723 (-C-N- deformacyjne). Analiza elementarna $[\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_8]_n$ (818,79 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 70,41/69,59; N, 10,26/10,20; H, 3,69/3,68.

PAI-2-Py otrzymano z dibezwodnika **DB(Py)** i 2,6-diaminopirydyny. Wydajność 48%. ^1H NMR (DMSO-d_6 , δ , ppm): 7,40 (s, ArH, 1H), 7,75 (s, ArH, 2H), 7,94 (s, ArH, 1H), 8,12 (s, ArH, 2H), 8,33 (s, ArH, 2H), 8,44-8,49 (d, ArH, 2H), 8,55-8,58 (d, ArH, 2H), 11,09 (s, NH, 1H), 11,53 (s, NH, 1H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 1791, 1718 (C=O w grupie imidowej); 1684 (C=O w grupie amidowej); 1360 (-C-N- rozciągające); 1071 (pirydyna); 723 (-C-N- deformacyjne). Analiza elementarna $[\text{C}_{28}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_6]_n$ (530,45 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 63,40/61,91; N, 15,84/14,32; H, 2,66/3,35.

PESI(CH₃) otrzymano z dibezwodnika **DB(ester)(C₂H₄)** i diaminy **DA(CH₃)**. Wydajność 79%. ^1H NMR (DMSO-d_6 , δ , ppm): 1,38 (s, CH₃, 3H), 3,88 (s, CH₂, 4H), 4,52 (s, CH₂, 4H), 6,64 (m, ArH, 1H), 6,68 (m, ArH, 1H), 6,94 (m, ArH, 2H), 7,16 (m, ArH, 2H), 7,53 (dd, ArH, 2H), 7,81 (m, ArH, 3H), 8,03 (m, ArH, 4H), 8,32 (m, ArH, 4H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3070-2952 (CH₃, CH₂); 1785, 1718 (C=O w grupie imidowej); 1593 (-N=N-); 1349 (-C-N- rozciągające); 721 (-C-N- deformacyjne). Analiza elementarna $[\text{C}_{41}\text{H}_{29}\text{N}_5\text{O}_8]_n$ (719,70 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 68,42/66,85; N, 9,73/9,31; H, 4,07/4,14.

PESI(OH) otrzymano z dibezwodnika **DB(ester)(C₂H₄)** i diaminy **DA(OH)**. Wydajność 75%. ^1H NMR (DMSO-d_6 , δ , ppm): 3,88 (s, CH₂, 4H), 4,53 (s, CH₂, 4H), 6,62 (d, ArH, 1H), 6,79 (s, ArH, 1H), 6,93 (dd, ArH, 2H), 7,17 (s, ArH, 2H), 7,53 (d, ArH, 1H), 7,76 (d, ArH, 1H), 7,81 (d, ArH, 1H), 7,94 (d, ArH, 2H), 8,04 (dd, ArH, 2H), 8,31 (m, ArH, 4H), 10,39 (s, OH, 1H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3440 (OH); 2957, 2361 (CH₂); 1778, 1720 (C=O w grupie imidowej); 1598 (-N=N-); 1362 (-C-N- rozciągające); 721 (-C-N- deformacyjne). Analiza elementarna $[\text{C}_{40}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_9]_n$ (706,66 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 67,99/64,25; N, 7,93/9,81; H, 3,71/4,07.

PESI(H) otrzymano z dibezwodnika **DB(ester)(C₂H₄)** i diaminy **DA(H)**. Wydajność 75%. ^1H NMR (DMSO-d_6 , δ , ppm): 3,87 (t, CH₂, 4H), 4,51 (t, CH₂, 4H), 6,57 (t, ArH, 1H), 6,93 (d, ArH, 2H), 7,15 (t, ArH, 2H), 7,43 (t, ArH, 2H), 7,55 (s, ArH, 1H), 7,63 (s, ArH, 1H), 7,80 (t, ArH, 2H), 7,89 (t, ArH, 2H), 8,07 (s, ArH, 1H), 8,32 (d, ArH, 2H). FTIR (KBr, cm^{-1}): 2953 (CH₂); 1785, 1726 (C=O w grupie imidowej); 1598 (-N=N-); 1363 (-C-N- rozciągające); 726 (-C-N- deformacyjne). Analiza elementarna $[\text{C}_{40}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_8]_n$ (681,65 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 66,96/64,66; N, 10,27/10,16; H, 3,99/4,02.

PESI(F) otrzymano z dibezwodnika **DB(ester)(C₂H₄)** i diaminy **DA(F)**. Wydajność 72%. ¹H NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 3,89 (s, CH₂, 4H), 4,53 (s, CH₂, 4H), 6,63 (d, ArH, 1H), 6,68 (d, ArH, 1H), 6,93 (d, ArH, 2H), 7,15 (d, ArH, 2H), 7,34 (d, ArH, 1H), 7,70 (m, ArH, 3H), 7,92-8,01 (m, ArH, 4H), 8,33 (m, ArH, 4H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3066, 2955 (CH₂); 1773, 1727 (C=O w grupie imidowej); 1597 (-N=N-); 1356 (-C-N- rozciągające); 719 (-C-N- deformacyjne); 531 (F). Analiza elementarna [C₄₀H₂₆N₅O₈]_n (723,66 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 66,39/65,02; N, 9,68/10,01; H, 3,62/3,79.

PESI-1-OH otrzymano z dibezwodnika **DB(ester)(C₂H₄)** i dichlorowodorku 2,4-diaminofenolu. Wydajność 91%. ¹H NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 3,87 (t, CH₂, 4H), 4,52 (t, CH₂, 4H), 6,61 (s, ArH, 1H), 6,93 (s, ArH, 2H), 7,14 (d, ArH, 2H), 7,16 (s, ArH, 1H), 7,38 (d, ArH, 2H), 8,03 (d, ArH, 2H), 8,23-8,34 (m, ArH, 4H), 10,31 (s, OH, 1H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3496 szerokie (OH); 3066, 2960 (CH₂); 1784, 1721 (C=O w grupie imidowej); 1373 (-C-N- rozciągające); 723 (C=O deformacyjne). Analiza elementarna [C₃₄H₂₃N₃O₉]_n (617,56 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 66,13/65,85; N, 6,80/6,26; H, 3,75/4,02.

PESI-2-OH otrzymano z dibezwodnika **DB(ester)(C₂H₄)** i 4,4'-diamino[1,1'-bifenyl]-3,3'-diolu. Wydajność 95%. ¹H NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 3,90 (t, CH₂, 4H), 4,55 (t, CH₂, 4H), 6,62 (t, ArH, 1H), 6,94 (d, ArH, 2H), 7,14 (d, ArH, 2H), 7,19 (t, ArH, 2H), 7,23 (s, ArH, 2H), 7,33 (d, ArH, 2H), 8,04 (d, ArH, 2H), 8,25 (d, ArH, 2H), 8,35 (d, ArH, 2H), 10,09 (s, OH, 2H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 33642-3142 szerokie (OH); 3054, 2946 (CH₂); 1784, 1721 (C=O w grupie imidowej); 1373 (-C-N- rozciągające); 723 (-C-N- deformacyjne). Analiza elementarna [C₄₀H₂₇N₃O₈]_n (677,66 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 70,86/69,22; N, 6,20/6,71; H, 4,02/4,25.

PESI-Py otrzymano z diobezwodnika **DB(ester)(C₂H₄)** i 2,6-diaminopirydyny. Wydajność 90%. ¹H NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 3,86 (s, CH₂, 4H), 4,51 (s, CH₂, 4H), 6,60 (s, ArH, 1H), 6,91 (s, ArH, 2H), 7,16 (s, ArH, 2H), 7,68 (s, ArH, 1H), 8,04 (s, ArH, 2H), 8,24-8,34 (m, ArH, 4H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 3060, 2946 (CH₂); 1785, 1728 (C=O w grupie imidowej); 1354 (-C-N- rozciągające); 994 (pierścień pirydyny); 723 (-C-N- deformacyjne). Analiza elementarna [C₃₃H₂₂N₄O₈]_n (602,55 g/mol): C, 65,78/65,88; N, 9,30/8,68; H, 3,68/3,76.

Poliestroimidy **PESI(H)-ES**, **PESI(H)-IM**, i **PESI(H)-ES/IM** syntezowano zgodnie z procedurą opisaną w pracy ^[73]. W kolbce okrągłodennej 25 ml umieszczono dibezwodnik (1 mmol), który rozpuszczono w NMP. Następnie dodano odpowiednią diaminę (1 mmol) w trzech równych porcjach, którą dozowano po 30, 60 i 90 min od rozpoczęcia reakcji. Reakcja przebiegała w temp. 60 °C w atmosferze argonu przez 24h. Produkt wytrącono

w wodzie zdejonizowanej, a następnie przemywano mieszaniną woda:metanol (v/v 1:1). Polimery suszono w suszarce w temp. 50 °C przez 24h. Otrzymane w ten sposób poliamidokwasy **PAA(H)-ES**, **PAA(H)-IM**, **PAA(H)-ES/IM** imidyzowano termicznie do poliimidów, poprzez wygrzewanie w piecyku próżniowym w postaci warstw naniesionych na podłoże szklane, stosując warunki zebrane w tabeli 19. Temperatury konwersji PAA do PI zostały określone w oparciu o termogramy DSC poliamidokwasów.

Tabela 19. Warunki imidyzacji termicznej poliamidokwasów

Poliamidokwas	Temperatura [°C]	Czas [min]	Poliimid
PAA(H)-ES	180	40	PESI(H)-ES
	210	35	
	240	25	
PAA(H)-IM	180	40	PESI(H)-IM
	210	35	
	240	25	
PAA(H)-ES/IM	180	40	PESI(H)-ES/IM
	200	35	
	220	25	

PESI(H)-ES otrzymano z dibezwodnika **DB(ester)(H)** i m-fenyleneodiaminy. Wydajność 86%. ¹H NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 7,51 (s, ArH, 2H); 7,58-7,63 (m, ArH, 3H); 7,69 (s, ArH, 2H); 7,74 (s, ArH, 1H); 7,85 (d, ArH, 1H); 7,98 (d, ArH, 1H); 8,20 (d, ArH, 2H); 8,53-8,65 (m, ArH, 5H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 1782, 1722 (-C=O w grupie imidowej); 1597 (-N=N-); 1363 (-C-N- rozciągające); 721 (C=O deformacyjne). Analiza elementarna [C₃₆H₁₈N₄O₈]_n (634,55 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 68,14/67,31; N, 8,83/8,46; H, 2,86/2,09.

PESI(H)-IM otrzymano z dibezwodnika **DB(ester)** i diaminy **DA(H)**. Wydajność 46%. ¹H NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 7,49-7,53 (m, ArH, 3H), 7,66 (d, ArH, 2H), 7,85 (dd, ArH, 1H), 7,90 (d, ArH, 1H), 8,02 (d, ArH, 2H), 8,11-8,16 (q, ArH, 2H), 8,35 (d, ArH, 1H), 8,35-8,45 (qd, ArH, 5H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 1784, 1721 (-C=O w grupie imidowej); 1596 (-N=N-); 1365 (-C-N- rozciągające); 723 (C=O deformacyjne). Analiza elementarna [C₃₆H₁₈N₄O₈]_n (634,55 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 68,14/67,78; N, 8,83/9,85; H, 2,86/3,55.

PESI(H)-ES/IM otrzymano z dibezwodnika **DB(ester)(H)** i diaminy **DA(H)**. Wydajność 67%. ¹H NMR (DMSO-d₆, δ, ppm): 7,52 (s, ArH, 6H); 7,69 (s, ArH, 5H); 7,86 (d, ArH, 1H); 8,00 (d, ArH, 2H); 8,05 (t, ArH, 1H); 8,26 (s, ArH, 2H); 8,56-8,69 (m, ArH, 5H). FTIR (KBr, cm⁻¹): 1782, 1722 (-C=O w grupie imidowej); 1595 (-N=N-); 1358

(-C-N- rozciągające); 720 (C=O deformacyjne). Analiza elementarna $[C_{42}H_{22}N_6O_8]_n$ (738,66 g/mol) obliczona/otrzymana (%): C, 68,29/69,18; N, 11,38/11,31; H, 3,00/3,63.

6.6. Przygotowanie układów “gość-gospodarz”

Poliimidy **PESI-1-OH**, **PESI-2-OH**, **PESI-Py**, **PAI-1-Py** i **PAI-2-Py** oraz azochromofory **Az(CH₃)**, **Az(F)**, **Az(OH)**, **AzPy(F)** i **AzPy(OH)** rozpuszczono w NMP w stosunkach molowych 1:2; 1:1,5; 1:1; 1:0,75 lub 1:0,5 (matryca polimerowa:chromofor). Otrzymane roztwory przesączono przez filtr porowaty 0,2 µm i naniesiono na mikroskopowe płytki szklane i ogrzewano na mieszadle magnetycznym w temp. 50 °C. Następnie warstwy ogrzewano w piecyku próżniowym w zakresie temp. 50-130 °C, którą utrzymywano przez 24 godziny w celu całkowitego odparowania rozpuszczalnika. Temperatura wygrzewania została dobrana tak, by wynosiła poniżej T_g użytego azobarwnika, co zabezpieczyło azopolimer przed odparowaniem chromoforu. Oznaczenia otrzymanych matryc poliimidowych, azobarwników oraz układów “gość-gospodarz” przedstawiają rysunki 35 i 36 w rozdziale 4.1.3.2.

7. Literatura

- [1] A. Kozanecka-Szmigiel, J. Konieczkowska, D. Szmigiel, K. Switkowski, M. Siwy, P. Kuszewski, E. Schab-Balcerzak, *Dyes Pigm.* 114 (2015) 151.
- [2] J. Konieczkowska, E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, K. Switkowski, A. Kozanecka-Szmigiel, *Opt. Mater.* 39 (2015) 199.
- [3] R. Węglowski, W. Piecek, A. Kozanecka-Szmigiel, J. Konieczkowska, E. Schab-Balcerzak, *Opt. Mater.* 49 (2015) 224.
- [4] A. Kozanecka-Szmigiel, J. Konieczkowska, K. Switkowski, J. Antonowicz, B. Trzebicka, D. Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 318 (2016) 114.
- [5] J. Konieczkowska, H. Janeczek, J. Małecki, B. Trzebicka, D. Szmigiel, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, *Polymer* 113 (2017) 53.
- [6] J. Pączkowski, Fotochemia polimerów. Teoria i zastosowanie., wyd. Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń 2003, ISBN 83-231-1615-6.
- [7] K. G. Yager, C. J. Barrett, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 182 (2006) 250
- [8] H. Yu, T. Kobayashi, *Molecules* 15 (2010) 570.
- [9] V. Shibaev, A. Bobrovsky, N. Boiko, *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 729.
- [10] U. Georgi, P. Reichenbach, U. Oertel, L. M. Eng, B. Voit, *Reac. Funct. Polym* 72 (2012) 242.
- [11] S. R. Marder, B. Kippelen, A. K-Y. Jen, N. Peyghambarian, *Nature* 28 (1997) 845.
- [12] D. Wang, X. Wang, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 271.
- [13] T. Seki, *Curr. Opinion Solid State Mater. Sci.* 10 (2006) 241.
- [14] A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.* 102 (2002) 4139.
- [15] S. K. Yesodha, C. K. Sadashiva Pillai, N. Tsutsumi, *Prog. Polym.* 29 (2004) 45.
- [16] E. Schab-Balcerzak, A. Sobolewska, J. Stumpe, L. Hamryszak, P. Bujak, *Opt. Mater.* 35 (2012) 155.
- [17] S. Wu, S. Duan, Z. Lei, W. Su, Z. Zhang, K. Wang, Q. Zhang, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5202.
- [18] A. Priimagi, K. Lindfors, M. Kaivola, P. Rochon, *Appl. Mater. Inter.* 1 (2009) 1183.
- [19] H. Rau, w: J. Rebek (Ed.), Photochemistry and Photophysics, vol. 2, CRC Press, Boca Raton, FL, 1990, str. 119.
- [20] N. Campbell, A. W. Henderson, D. Taylor, *J. Chem. Soc.* 257 (1953), 1281.

- [21] X. Xue, J. Zhu, W. Zhang, Z. Zhang, X. Zhu, *Polymer* 50 (2009) 4512.
- [22] O. N. Oliveira Jr., D. S. dos Santos Jr., D. T. Balogh, V. Zucolotto, C. R. Mendonca, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 116 (2005) 179.
- [23] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 1809.
- [24] L. Wanga, C. Yia, H. Zoua, J. Xua, W. Xua, *J. Phys. Org. Chem.* 22 (2009) 888.
- [25] Y. Zon, K. Tawa, B. Menges, J. Ruhe, W. Knoll, *Langmuir* 21 (2005) 7036.
- [26] A. Priimagi, A. Shevchenko, *J. Polym. Sci. Part B: Pol. Phys.* 52 (2014) 163.
- [27] A. Wanic, M. Siwy, E. Schab-Balcerzak, *Pol. J. Appl. Chem.* 53 (2009) 277.
- [28] L. Fang, H. Zhang, Z. Li, Y. Zhang, Y. Zhang, H. Zhang, *Macromolecules* 46 (2013) 7650.
- [29] M. He, Y. Zhou, J. Dai, R. Liu, Y. Cui, T. Zhang, *Polymer* 50 (2009) 3924.
- [30] E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, M. Kawalec, A. Sobolewska, A. Chamera, A. Miniewicz, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 8765.
- [31] X. Yan, F. Wang, B. Zheng, F. Huang, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 6042.
- [32] J. Vappavuori, Z. Mahimwalla, R. R. Chromik, M. Kaivola, A. Priimagi, C. J. Barrett, *J. Mater. Chem. C*, 1 (2013) 12806.
- [33] D. Hu, K. Chen, G. Zou, Q. Zhang, *J. Polym. Res.* 19 (2012) 9983.
- [34] E. J. Koskela, J. Vappavuori, J. Hautala, A. Priimagi, C. H. J. Faul, M. Kaivola, R. H. A. Ras, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 2363.
- [35] J. Gao, Y. He, F. Liu, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3877.
- [36] C. Jin, Y. Zhao, H. Wang, K. Lin, Q. Yin, *Colloid Polym. Sci.* 290 (2012) 741.
- [37] J. Brisson, *Polymer* 39 (1998) 793.
- [38] L. C. Toh, J. Xu, X. Lu, *Liqu. Cryst.* 35 (2008) 241.
- [39] J. Barrio, E. Blasco, L. Oriol, R. Alcal, C. Sanchez-Somolinos, *J. Polym. Sci. Part A* 51 (2013) 1716.
- [40] D. Hu, Y. Hu, W. Huang, Q. Zhang, *Opt. Commun.* 285 (2012) 4941.
- [41] J. Vapaavuori, A. Priimagi, V. Valtavirta, J.-I. Mamiya, A. Shishido, M. Kaivola, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 15437.
- [42] A. Priimagi, J. Vapaavuori, F. J. Rodriguez, C. F. J. Faul, M. T. Heino, O. Ikkala, A. Kauranen, M. Kaivola, *Chem. Mater.* 20 (2008) 6358.
- [43] J. Vappavuori, A. Priimagi, M. Kaivola, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 5260.
- [44] J. Wu, X. Lu, Z. Yi, F. Shan, Q. Lu, *Macromolecules* 46 (2013) 3376.
- [45] F. Zhao, C. Wang, Y. Zeng, J. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.* 130 (2013) 406.
- [46] F. Zhao, C. Wang, Y. Zeng, Z. Jin, G. Ma, *Chem. Phys. Lett.* 558 (2013) 100.

- [47] M. Saccone, V. Dichiarante, A. Forni, A. Goulet-Hanssens, G. Cavallo, J. Vapaavuori, Giancarlo Terraneo, C. J. Barrett, G. Resnati, P. Metrangolo, A. Priimagi, *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 759.
- [48] X. Wang, J. Vapaavuori, X. Wang, R. G. Sabat, C. Pellerin, C. G. Bazuin, *Macromolecules* 49 (2016) 4926.
- [49] A. Sobolewska, S. Bartkiewicz, *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 5616.
- [50] J. E. Koskela, J. Vapaavuori, R. H. A. Ras, A. Priimagi, *Macromolecules* 3 (2014) 1196.
- [51] J. del Barrio, E. Blasco, C. Toprakcioglu, A. Koutsoubas, O. A. Scherman, L. Oriol, C. Sanchez-Somolinos, *Macromolecules* 47 (2014) 897.
- [52] J. Gao, Y. He, H. Hu i inni, *Chem. Mater.* 19 (2007) 14.
- [53] O. Kulikovska, L. M. Goldenberg, J. Stumpe, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3343.
- [54] J. Engelking, D. Ulbrich, H. Menzel, *Macromolecules* 33 (2000) 9026.
- [55] A. V. Medvedev, E. B. Barmatov, A. S. Medvedev, *Macromolecules* 38 (2005) 2223.
- [56] M. Millaruelo, L. S. Chinelatto, L. Oriol, M. Pinol, J.-L. Serrano, R. M. Tejedor, *Macromol. Chem. Phys.* 207 (2006) 2112.
- [57] N. Zettsu, T. Ogasawara, N. Mizoshita, S. Nagano, T. Seki, *Adv. Mater.* 20 (2008) 516.
- [58] X. Zhu, U. Beginn, M. Moller M. i inni, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 16928.
- [59] A. Priimagi, M. Kaivola, M. Virkki, F. J. Rodriguez, M. Kauranen, J. Nonlin. *Opt. Phys. Mater.* 19 (2010) 57.
- [60] L. M Saiz, P. A. Oyanguren, M. J.Galante, I. A. Zucchi, *Nanotechnology* 25 (2014) 065601.
- [61] T. C. He, C. S. Wang, X. Pan, C. Z. Zang, G. Y. Lu, *Appl. Phys. B*, 94 (2009) 653.
- [62] S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Mater.* 5 (1993) 403.
- [63] E. Schab-Balcerzak, B. Skorus, M. Siwy, H. Janeczek, A. Sobolewska, J. Konieczkowska, M. Wiacek, *Polym. Int.* 64 (2015) 76.
- [64] K. Usami, K. Sakamoto, J. Yokota, Y. Uehara, S. Ushioda, *Thin Solid Film* 516 (2008) 2652.
- [65] K. Sakamoto, K. Usami, T. Kanayama, M. Kikegawa, S. Ushioda, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 2302.
- [66] Z.-S. Xu, V. Drnoyan, A. Natansohn, P. Rochon, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 38 (2000) 2245.
- [67] I. Sava, A. Burescu, I. Stoica, V. Musteata, M. Criste, I. Mihaila, V. Pohoata, I. Topala, *RSC Adv.* 5 (2015) 10125.

- [68] A. Sobolewska, S. Bartkiewicz, A. Miniewicz, E. Schab-Balcerzak, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 9751.
- [69] A. Kozanecka-Szmigiel, K. Switkowski, E. Schab-Balcerzak, E. Grabiec, *Appl. Phys. B* 105 (2011) 851.
- [70] J. P. Chen, F. L. Labarthe, A. Natansohn, P. Rochon, *Macromolecules* 32 (1999) 8572.
- [71] E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, B. Jarzabek, A. Kozanecka-Szmigiel, K. Switkowski, B. Pura, *J. Appl. Polym. Sci.* 120 (2011) 631.
- [72] E. Schab-Balcerzak, M. Grucela-Zajac, A. Kozanecka-Szmigiel, K. Switkowski, *Opt. Mater.* 34 (2012) 733.
- [73] J. Konieczkowska, H. Janeczek, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, *Mater. Chem.* 180 (2016) 203.
- [74] E. Schab-Balcerzak, A. Sobolewska, A. Miniewicz, *Opt. Mater.* 31 (2008) 405.
- [75] I. Sava, L. Sacarescu, I. Stoica, I. Apostol, V. Damian, N. Hurduc, *Polym. Int.* 58 (2009) 163.
- [76] E. Schab-Balcerzak, B. Sapich, J. Stumpe, A. Sobolewska, Andrzej Miniewicz, *e-Polym.* 21 (2006) 1.
- [77] M. T. Bogert, R. R. Renshaw, *J. Am. Chem. Soc.* 30 (1908) 1135.
- [78] G-S Liou, H-J Yen w K. Matyjaszewski, K. Moller, *Poly. Sci.: A Comprehens. Ref.* 5 (2012) 497.
- [79] D.-J. Liaw, K.-L. Wang, Y.-C. Huang, K.-R. Lee, J.-Y. Lai, C.-S. Ha, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 907.
- [80] I. Sava, G. Lisa, E. Sava, N. Hurduc, *Rev. Roum. Chim.* 61 (4-5) (2016) 419.
- [81] M. Simionescu, M. Marcu, M. Cazacu, *Europ. Polym. J.* 39 (2003) 777.
- [82] Y. Imai, *Adv. Polym. Sci.* 140 (1999) 1.
- [83] H. T. Kim, J. W. Lee, S. J. Sung, J. K. Park, *Liq. Cryst.* 27 (2000) 1343.
- [84] O. T. Naing, T. Iwata, M. Kimura, T. Akahane, *Sci. Technol. Adv. Mater* 6 (2005) 149.
- [85] N. Matsuie, Y. Ouchi, H. Oii, E. Ito, H. Ishii, K. Seki, M. Hasegawa, M. Zharnikov, *Jpn. J. Appl. Phys. Part.* 42 (2003) 67.
- [86] E. Schab-Balcerzak, B. Sapich, J. Stumpe, *Polymer*, 46 (2005) 49.
- [87] Y. Ishida, T. Ogasawara, R. Yokota, *High Perform. Polym.* 18 (2006) 727.
- [88] J. W. Connell, Jr J. G. Smith, P. M. Hergenrother, *Macromol. Sci. Polym. Rev.* 40 (2000) 207.
- [89] E. Schab-Balcerzak, L. Grobelny, A. Sobolewska, A. Miniewicz, *Europ. Polym. J.* 42 (2006) 2859.

- [90] S. Yan, W. Chen, X. Yang, C. Che, M. Huang, Z. Xu, K. W. K. Yeung, C. Yi, *Polym. Bull.* 66 (2011) 1191.
- [91] D. Wilson, H. D. Stezenberger, P. M. Hergenrother, *Polyimides*, ed. Springer Science+Business Media, New York 1990.
- [92] E. Schab-Balcerzak, H. Janeczek, P. Kucharski, *J. Appl. Polym.* 118 (2010) 2624.
- [93] P. R. Young, J. R. Davis, A. C. Chang, and J. N. Richardson, *J. Polym. Sci. Part A*, 28 (1990) 3107.
- [94] R. W. Snyder, B. Thomson, B. Bartges, D. Czerniowski, P. C. Painter, *Macromolecules*, 22 (1989) 4166.
- [95] D. L. Silva, E. Schab-Balcerzak, A. Miniewicz, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 083540.
- [96] O. V. Yaroshchuk, M. Dumont, Y. A. Zakrevskyy, T. V. Bidna, J. Lindau, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 4647.
- [97] A. Miniewicz, A. Sobolewska, J. Myśliwiec, S. Bartkiewicz, D. Sęk, E. Schab-Balcerzak, E. Grabiec, F. Kajzar, S. Nespurek, „*O optycznym adresowaniu funkcjonalizowanych polimerów i ciekłych kryształów*”, *Prace Naukowe im. Jana Długosza w Częstochowie*, Seria: Fizyka, VI-VII 2005.
- [98] A. Sobolewska, A. Miniewicz, E. Grabiec, D. Sek, *Centr. Europ. J. Chem.* 4 (2006) 266.
- [99] E. Schab-Balcerzak, J. Konieczkowska, M. Siwy, A. Sobolewska, M. Wojtowicz, M. Wiacek, *Opt. Mater.* 36 (2014) 892.
- [100] P. Rochon, E. Batalla, A. Natansohn, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 136.
- [101] D. Y. Kim, S. K. Tripathy, L. Li, J. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 1166.
- [102] N. Holme, L. Nikolova, S. Hvilsted, P. Rasmussen, R. Berg, P. Ramanujam, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 519.
- [103] M. Helgert, L. Wenke, S. Hvilsted, P. Ramanujam, *Appl. Phys. B* 72 (2001) 429.
- [104] T. Ubukata, T. Seki, K. Ichimura, *Adv. Mater.* 12 (2000) 1675.
- [105] K. G. Yager, C. J. Barrett, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 5 (2001) 48.
- [106] A. Natansohn, P. Rochon, J. Gosselin, S. Xie, *Macromolecules* 25 (1992) 2268.
- [107] R. Fernández, C. Ocando, A. Eceiza, A. Tercjak, *Europ. Polym. J.* 49 (2013) 3702.
- [108] J. Si, J. Qiu, J. Guo, G. Qian, M. Wang, K. Hirao, *Appl. Opt.* 42 (2003) 7170.
- [109] L. Nedelchev, D. Nazarova, V. Dragostinova, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 261 (2013) 26.
- [110] A. Natansohn, P. Rochon, M. Pezdet, P. Audet, D. Brown, S. To, *Macromolecules* 27 (1994) 2580.

- [111] L. Kulikovsky, O. Kulikovska, L. M. Goldenberg, J. Stumpe, *Appl. Mater. Inter.* 1 (2009) 1739.
- [112] E. Bagherzadeh-Khajeh Marjan, S. Ahmadi-Kandjani, M.S. Zakerhamidi, J.-M. Nunzi, *Opt. Mater.* 38 (2014) 228.
- [113] Y. Zhao, *Pure Appl. Chem.* 76 (2004) 1499.
- [114] Y. Zhang, Q. Zhang, S. Pei, Y. Wang, H. Zhang, Z. Jiang, *High Perform. Polym.* 26 (2014) 946.
- [115] M. M. Chrzanowski, J. Zielinski, E. Nowinowski-Kruszelnicki, M. Olifierczuk, *Biuletyn WAT* 59 (2010) 375.
- [116] J. Janning, *Appl. Phys. Lett.* 21 (1972) 173.
- [117] M. M. Chrzanowski, J. Zielinski, W. Piecek, A. Murvasky, M. Zgutka, M. Olifierczuk, J. Kedzierski, *Polimery* 58 (2013) 56.
- [118] O. Yaroshchuk, Y. Reznikov, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 286.
- [119] E. Akiyama, Y. Miyama, Y. Nagase, N. Nemoto, H. Endo, T. Nihira, H. Fukuro, N. Kohtoh, *J. SID* 8/4 (2000) 259.
- [120] C. H. Lee, *IDW '07* (2007) 409.
- [121] O. Yaroshchuk, O. Koval'Chuk, R. Kravchuk, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 433 (2005) 1.
- [122] P. Chaudhara, J. A. Lacey, S.-C. A. Lien, J. Spiedell, *J. Appl. Phys.* 37 (1998) 55.
- [123] H-T. Kim, J.-K. Park, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 201.
- [124] K. Sakamoto, K. Usami, M. Kikegawa, S. Ushioda, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 1093.
- [125] K. Sakamoto, K. Usami, T. Sasaki, T. Kanayama, S. Ushioda, *Thin Solid Film.* 464/465 (2004) 416.
- [126] X.-Q. Wang, A. K. Srivastava, V. G. Chigrinov, H.-S. Kwok, *Opt. Lett.* 38 (2013) 1775.
- [127] M. Chychłowski, S. Ertman, M. Tefelska, T. Wolinski, E. Nowinowski-kruszelnicki, O. Yaroshchuk, „*Mikro kapilary (światłowodowe) ze zorientowaną strukturą anizotropową*”. XII Konferencja Naukowa - Światłowody i ich zastosowania. Krasnobród 2009.
- [128] K. Ichimura, Y. Suzuki, T. Seki, A. Hosoki, K. Aoki, *Langmiur* 4 (1988) 1214.
- [129] M. Hasegawa, Y. Taira, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 8 (1995) 241.
- [130] B. Park, K. J. Han, Y. Jung, H. H. Choi, H. K. Hwang, S. Lee, S. H. Jang, H. Takezoe, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 1854.
- [131] X. Wang, D. Subacius, O. Lavrentovich, J. L. West, Y. Reznikov, *Dig. Tech. Pap. - Soc. Inf. Disp. Int. Symp.*, 27 (1996) 654.

- [132] H. Akiyama, K. Kudo, K. Ichimura, S. Yokoyama, M. Kakimoto, Y. Imai, *Langmuir*, 11 (1995) 1033.
- [133] X. Wang, X. Wang, Chin, *J. Polym. Sci.* 30 (2012) 415.
- [134] K. Brandt, M. Siwy, D. Lach. *Wiadomości chemiczne* 54 (2000) 390.
- [135] J. Konieczkowska, E. Schab-Balcerzak, *Polimery* 60 (2015) 423.
- [136] W. H. Binder, R. Zirbs, *Adv. Polym. Sci.* 207 (2007) 1-78.
- [137] A. Priimagi, M. Kaivola, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 121103.
- [138] D. Brown, A. Natansohn, P. Rochon, *Macromolecules* 28 (1995) 6116.
- [139] J. Vappvuori, A. Priimagi, M. Kaivola, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 526029.
- [140] A. Kozanecka-Szmigiel, K. Switkowski, E. Schab-Balcerzak, D. Szmigiel, *Appl. Phys. B* 119 (2015) 227.
- [141] J. Konieczkowska, M. Wojtowicz, A. Sobolewska, J. Noga, A. Jarczyk-Jędryka, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, *Opt. Mater.* 48 (2015) 139.
- [142] E. Schab-Balcerzak, H. Flakus, A. Jarczyk-Jedryka, J. Konieczkowska, M. Siwy, K. Bijak, A. Sobolewska, J. Stumpe, *Opt. Mater.* 47 (2015) 501.
- [143] S. Kumaresan, P. Kannan, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* 41 (2003) 3188.
- [144] L. Cui, Y. Zhao, *Chem. Mater.* 16 (2004) 2076.
- [145] E. Schab-Balcerzak, *Polish J. Chem.* 82 (2008) 2293.
- [146] H. Janeczek, M. Siwy, E. Schab-Balcerzak, *J. Appl. Polym. Sci.*, 113 (2009) 3596.
- [147] D. Sek, E. Schab-Balcerzak, E. Grabiec, *Polymer* 39 (1998) 7001.
- [148] E. Schab-Balcerzak, A. Sobolewska, A. Miniewicz, J. Jarusik, B. Jarzabek, *Polym. J.* 39 (2007) 659.
- [149] Ch. J. Barrett, A. Natansohn, P. Rochon, *J. Phys. Chem*, 100 (1996) 8836.
- [150] N. Nemoto, F. Miyata, Y. Nagase, J. Abe, M. Hasegawa, Y. Shirai, *Macromolecules* 29 (1996) 2365.
- [151] G. A. Jeffrey, W. Saenger, „*Hydrogen Bonding in biological structures*”, Springer-Verlag, Berlin 1994.
- [152] C. H. R. M. Wilsens, Y. S. Deshmukh, B. A. J. Noordover, S. Rastogi, *Macromolecules* 47 (2014) 6196.
- [153] B. Kaczmarczyk, D. Sek, *Polymer* 36 (1995) 5019.
- [154] M. Aiba, T. Tokuyama, H. Matsumoto, H. Tomioka, T. Higashihara, M. Ueda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym Chem.* 52 (2014) 3453.
- [155] L. Cui, Z.-Ch. Wang, P. Zhu, J.-T. Yeh, *J. Appl. Polym. Sci.* 120 (2011) 3724.
- [156] Q. Ya, X.-Z. Dong, W.-Q. Chen, X.-M. Duan, *Dyes Pigm.* 79 (2008) 159.

- [157] M. Millaruelo, L. S. Chinelatto, L. Oriol, M. Pinol, J.-L. Serrano, R. M. Tejedor, *Macromol. Chem. Phys.* 207 (2006) 2116.
- [158] G. R. Desiraju, T. Steiner, „*The Weak Hydrogen Bond*”, Oxford University Press, Oxford 1999.
- [159] TG. Fox. *Bull. Am. Phys. Soc.* 1 (1956) 123.
- [160] E. Schab-Balcerzak, A. Sobolewska, A. Miniewicz, J. Jarusik, *Polym. Sci. Eng. Sci.* 48 (2008) 1755.
- [161] I. Sava, A. Burescu, G. Lisa, *Polym. Bull.* 71 (2014) 1359.
- [162] R. Guo, D.F. Sanders, Z.P. Smith, B.D. Freeman, D.R. Paulb, J.E. McGrath, *J. Mater.Chem. A* 1 (2013) 6063.
- [163] Y.F. Yeonga, H. Wanga, K.P. Pramoda, T.S. Chunga, *J. Membr. Sci.* 397–398 (2012) 51.
- [164] J. H. Hodgkin, B. N. Dao, *Europ. Polym. J.* 45 (2009) 3081.
- [165] X. Wang, J. Vapaavuori, X. Wang, R. G. Sabat, C. Pellerin, C. G. Bazuin, *Macromolecules* 49 (2016) 4923.
- [166] M. Homocianu, A. Airinei, D O. Dorohoi, *J. Adv. Res. Phys.* 2 (2011) 011105.
- [167] J. Masajada, „*Optical vortices and their application to interferometry*” Prace Naukowe Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej, 36 (2004) 101.
- [168] R. Zha , C. Tan, Y. Xie, C. Gao, H. Liu, Y. Jiang, *Tetrahedron Lett.* 52 (2011) 3805.

8. Spis rysunków

Rys. 1. Schemat przejścia fotochromowego.

Rys. 2. Schemat poziomów energetycznych i możliwych przejść elektronowych.

Rys. 3. Przykłady struktur chromoforów z wiązaniem azowym $-N=N-$: (a) azobenzenu, (b) aminoazobenzenu, (c) „pseudo-stilbenu” oraz (d) 4-(fenyloazo)pirydyny i (e) 4,4'-azopirydyny.

Rys. 4. Mechanizm izomeryzacji *trans-cis* grupy azobenzenowej.

Rys. 5. Mechanizmy izomeryzacji *trans-cis* ugrupowania azobenzenowego.

Rys. 6. Sposoby przyłączenia azochromoforu do łańcucha polimerowego.

Rys. 7. Typy układów supramolekularnych zawierających azochromofor w łańcuchu bocznym.

Rys. 8. Budowa chemiczna poliimidów.

Rys. 9. Schemat otrzymywania poliimidów.

Rys. 10. Mechanizmy imidyzacji termicznej.

Rys. 11. Mechanizm polikondensacji wysokotemperaturowej.

Rys. 12. Fotoorientacja azochromoforów pod wpływem światła o polaryzacji liniowej i przywrócenie izotropowego rozmieszczenia pod wpływem światła o polaryzacji kołowej.

Rys. 13. (a) Dwu- i (b) trójwymiarowy obraz powierzchni siatki reliefowej oraz (c) profil jej powierzchni.

Rys. 14. Uproszczony schemat układu eksperymentalnego do pomiaru fotoindukowanej dwójłomności.

Rys. 15. Schematyczny wykres narastania fotoindukowanej dwójłomności (1-2), jej relaksacji po wyłączeniu wiązki wzbudzającej (3) oraz usuwania dwójłomności światłem o polaryzacji kołowej (4).

Rys. 16. Budowa chemiczna azopolieterosulfonu.

Rys. 17. Budowa chemiczna epoksy polimerów zawierających pochodne azobenzenu.

Rys. 18. Budowa chemiczna azopolimetakrylanu metylu.

Rys. 19. Budowa chemiczna układów supramolekularnych zawierających pochodną azobenzenu.

Rys. 20. Budowa chemiczna układu supramolekularnego **PMMA-(10)** opartego na modyfikowanej matrycy polimetakrylanu metylu.

- Rys. 21. Budowa chemiczna układu supramolekularnego **PMMA-(11)** zawierającego pochodną azopirydyny.
- Rys. 22. Budowa chemiczna azopoliimidu (**PI-1**) oraz układów domieszkowanych (**PI-1-a**, **PI-1-b**).
- Rys. 23. Budowa chemiczna azopoliimidu (**PI-2**) oraz azopoliamidoimidu (**PI-3**).
- Rys. 24. Budowa chemiczna azopoliestroimidów **PI-4–PI-8**.
- Rys. 25. Struktury chemiczne poliimidów funkcjonalizowanych **PI-9** i **PI-10** oraz supramolekularnych **PI-9-a** i **PI-10-a**.
- Rys. 26. Struktury poliimidów zawierających jedną (**PI-11**) lub dwie grupy azobenzenowe w merze (**PI-12**, **PI-13**).
- Rys. 27. Budowa chemiczna, temperatura topnienia i właściwości absorpcyjne w zakresie UV-vis alkoholi z grupą azobenzenową i pochodnej azopirydyny.
- Rys. 28. Budowa chemiczna, temperatura topnienia i właściwości absorpcyjne w zakresie UV-vis azodiamin i diolu z grupą azobenzenową.
- Rys. 29. Budowa chemiczna, temperatury topnienia oraz właściwości absorpcyjne w zakresie UV-vis syntezowanych dibezwodników.
- Rys. 30. Budowa chemiczna poliamidoimidów z kowalencyjnie przyłączonymi grupami azobenzenowymi.
- Rys. 31. Dyfraktogramy rentgenowskie wybranych poliamidoimidów.
- Rys. 32. Budowa chemiczna poliestroimidów.
- Rys. 33. Budowa chemiczna poliestroimidów z różnymi podstawnikami w grupie azobenzenowej.
- Rys. 34. Dyfraktogramy rentgenowskie wybranych poliestroimidów .
- Rys. 35. Budowa chemiczna matryc poliimidowych.
- Rys. 36. Dyfraktogramy rentgenowskie wybranych matryc poliimidowych.
- Rys. 37. Budowa chemiczna azobarwników oraz ich zawartość w układach zawierających niekowalencyjnie przyłączony azochromofor.
- Rys. 38. Dyfraktogramy rentgenowskie wybranych azopoliimidów typu „gość-gospodarz”.
- Rys. 39. Schemat tworzenia wiązania wodorowego.
- Rys. 40. Widma FTIR **PAI(CH₃)-2** i **PAI(CH₃)-3** w zakresach (a) 2000-3650 cm⁻¹ i (b) 1000-2000 cm⁻¹.
- Rys. 41. Widma FTIR **PAI(OH)** i **PAI(OH)-2** w zakresach (a) 2000-3650 cm⁻¹ i (b) 1000-2000 cm⁻¹.
- Rys. 42. Widma ¹H NMR **PAI(CH₃)-2** w (a) temp. pokojowej i (b) w temp. 80 °C.

- Rys. 43. Widma ^1H NMR **PAI-Py-1** w (a) temp. pokojowej i (b) w temp. 80 °C.
- Rys. 44. Widma FTIR **PAI-1-Py** przed i po cyklach grzania i chłodzenia (po DSC).
- Rys. 45. Widma FTIR **PAI-2-Py** przed i po cyklach grzania i chłodzenia (po DSC).
- Rys. 46. Zoptymalizowane geometrie matryc poliestroimidowych **PESI-1-OH**, **PESI-2-OH** i **PESI-Py**.
- Rys. 47. Zoptymalizowane geometrie matryc poliamidoimidowych **PAI-1-Py** i **PAI-2-Py**.
- Rys. 48. Zoptymalizowane geometrie układów supramolekularnych **PESI-IV** i **PESI-V**.
- Rys. 49. Zoptymalizowane geometrie układów supramolekularnych **PAI-I**, **PAI-II** i **PAI-III**.
- Rys. 50. Widma ^1H NMR (a) matrycy polimerowej **PESI-1-OH** i (b) azopolimeru **PESI-IV-a**
- Rys. 51. Widma ^1H NMR (a) azobarwnika **AzPy(OH)**, (b) azopolimeru **PESI-III-a** i (c) matrycy polimerowej **PESI-Py**.
- Rys. 52. Widma ^1H NMR (a) matrycy polimerowej **PAI-Py-1** i (b) i układu supramolekularnego **PAI-I-a**.
- Rys. 53. Widma FTIR **AzPy(F)**, **PESI-1-OH** i **PESI-IV-a** w zakresie (a) 2200-3800 cm^{-1} i (b) 900-1100 cm^{-1} .
- Rys. 54. Widma FTIR **AzPy(F)**, **PESI-2-OH** i **PESI-V-a** w zakresie (a) 2200-3800 cm^{-1} i (b) 900-1100 cm^{-1} .
- Rys. 55. Widma FTIR **AzPy(OH)**, **PESI-Py** i **PESI-III-a** w zakresie (a) 2200-3800 cm^{-1} i (b) 900-1100 cm^{-1} .
- Rys. 56. FTIR **PAI-2-Py** i **PAI-II-a** w zakresie (a) 2000-3600 cm^{-1} i (b) 900-1100 cm^{-1} .
- Rys. 57. Temperatury zeszklenia poliamidoimidów.
- Rys. 58. Temperatury zeszklenia poliestroimidów.
- Rys. 59. Temperatury zeszklenia matryc poliimidowych odczytane z drugiego biegu.
- Rys. 60. Termogramy DSC kolejnych biegów grzania **PAI-2-Py**.
- Rys. 61. Termogramy DSC drugiego cyklu grzania barwnika **AzPy(OH)**, matrycy poliestroimidowej **PESI-Py** i układów supramolekularnych **PESI-III-a**, **PESI-III-c**.
- Rys. 62. Krzywe termograwimetryczne (a) ubytek masy w funkcji temperatury, (b) krzywa różniczkowa DTG **PAI(H)**, **PAI(OH)-2** i **PAI(CH₃)-3**.
- Rys. 63. Krzywe termograwimetryczne (a) ubytek masy w funkcji temperatury, (b) krzywa różniczkowa DTG **PESI(H)-IM**, **PESI(H)-ES** i **PESI(H)-ES/IM**.
- Rys. 64. Krzywe termograwimetryczne (a) ubytek masy w funkcji temperatury, (b) krzywa różniczkowa DTG matryc poliimidowych **PESI-Py**, **PESI-2-OH** i **PAI-1-Py**.
- Rys. 65. Krzywe termograwimetryczne (a) ubytek masy w funkcji temperatury **PESI-II-a**, **PESI-V-a**, **PAI-I-a** i (b) krzywa różniczkowa DTG **PESI-II-a** i **PESI-V-a**.

Rys. 66. Widma UV-vis poliamidoimidów zawierających dwie grupy azobenzenowe w merze.

Rys. 67. Widma UV-vis poliamidoimidów zawierających (a) grupy hydroksylowe lub (b) grupy metylowe w ugrupowaniach azobenzenowych w roztworze NMP.

Rys. 68. Widma UV-vis poliestroimidów zawierających grupę azobenzenową między grupami (a) imidowymi, (b) estrowymi i/lub imidowymi.

Rys. 69. Widma UV-vis **PESI(OH)** w warstwie polimerowej i roztworze NMP.

Rys. 70. Widma UV-vis **PAI-2-Py** w warstwie polimerowej i w roztworze NMP.

Rys. 71. Widma UV-vis azopolimerów opartych na matrycach (a) poliestroimidowych (**PESI-I**) i (b) poliamidoimidowych (**PAI**) oraz matrycy **PAI-2-Py** w warstwie polimerowej.

Rys. 72. Widma w zakresie UV-vis warstw poliamidoimidów funkcjonalizowanych zawierających (a) dwie lub (b) jedną grupę azobenzenową w merze.

Rys. 73. Krzywe narastania fotoindukowanej dwójłomności poliamidoimidów funkcjonalizowanych zawierających azochromofory między (a) grupami amidowymi i imidowymi oraz (b) grupami amidowymi w porównaniu z **PAI(CH₃)** i **PAI(OH)**.

Rys. 74. Unormowane krzywe relaksacji wyindukowanej dwójłomności dla poliamidoimidów sfunkcjonalizowanych, zawierających azochromofory między (a) grupami amidowymi i imidowymi oraz (b) grupami amidowymi w porównaniu z **PAI(CH₃)** i **PAI(OH)**.

Rys. 75. Widma w zakresie UV-vis warstw poliestroimidów zawierających grupę azobenzenową przyłączoną między grupami (a) imidowymi (b) estrowymi i/lub imidowymi.

Rys. 76. Krzywe narastania fotoindukowanej dwójłomności poliestroimidów funkcjonalizowanych zawierających azochromofory między (a) grupami imidowymi oraz (b) estrowymi i/lub estrowymi.

Rys. 77. Unormowane krzywe relaksacji wyindukowanej dwójłomności poliestroimidów sfunkcjonalizowanych, zawierających ugrupowania azobenzenowe między grupami (a) imidowymi, (b) estrowymi i/lub imidowymi.

Rys. 78. Widma w zakresie UV-vis warstw polimerów „gość-gospodarz” opartych na matrycach (a) poliestroimidowych i (b) poliamidoimidowych.

Rys. 79. Krzywe narastania fotoindukowanej dwójłomności generowanej wiązką światła $\lambda=405$ nm dla poliestroimidów typu „gość-gospodarz”(a) **PESI-I-a**, **PESI-II-a**, **PESI-III-a**, **PESI-IV-a** ($I=75$ mW/cm²) oraz (b) **PESI-V-a** ($I=150$ mW/cm²).

Rys. 80. Krzywe narastania fotoindukowanej dwójłomności poliestroimidów typu „gość-gospodarz” generowana wiązką światła o $\lambda=445$ nm i $I=75$ mW/cm².

Rys. 81. Krzywe narastania fotoindukowanej dwójłomności poliamidoimidów (a) **PAI-I-b** i **PAI-II-a** i (b) **PAI-III-a** pod wpływem światła o $\lambda=405$ nm i $I=100$ mW/cm².

Rys. 82. Unormowane krzywe relaksacji wyindukowanej dwójłomności po zasłonięciu wiązki wzbudzającej $\lambda=405$ nm dla poliestroimidów typu „gość-gospodarz”(a) **PESI-I-a**, **PESI-II-a**, **PESI-III-a**, **PESI-IV-a** ($I=75$ mW/cm²) oraz (b) **PESI-V-a** ($I=150$ mW/cm²).

Rys. 83. Unormowane krzywe relaksacji wyindukowanej dwójłomności po zasłonięciu wiązki wzbudzającej $\lambda=445$ nm i $I=75$ mW/cm² poliestroimidów supramolekularnych **PESI-III-a**, **PESI-IV-a** i domieszkowanych **PESI-I-a**, **PESI-II-a**.

Rys. 84. Unormowane krzywe relaksacji wyindukowanej dwójłomności po zasłonięciu wiązki wzbudzającej $\lambda=405$ nm i $I=100$ mW/cm² dla poliestroimidów **PAI-I-b** i **PAI-II-a**.

Rys. 85. (a) Schemat komórki ciekłokrystalicznej i (b) rzeczywisty obraz komórki LC.

Rys. 86. Schemat działania komórki ciekłokrystalicznej, opartej na zasadzie działania struktury skręconego nematyka.

Rys. 87. Obrazy uzyskane pod mikroskopem polaryzacyjnym dla **PESI(F)**, naświetlane światłem UV (a) bez przyłożonego pola elektrycznego, (b) z przyłożonym napięciem.

Rys. 88. Obrazy uzyskane pod mikroskopem polaryzacyjnym dla **PAI(F)**, naświetlane światłem UV (a) bez przyłożonego pola elektrycznego, (b) z przyłożonym napięciem.

Rys. 89. (a) Dwu- i (b) trójwymiarowy obraz warstwy **PESI(F)** oraz (c) profil jej powierzchni uzyskane pod AFM.

Rys. 90. (a) Dwu- i (b) trójwymiarowy obraz warstwy **PAI(F)** oraz (c) profil jej powierzchni uzyskane pod AFM.

Rys. 91. (A) Obrazy struktur dyfrakcyjnych (1D) o okresie 10 i 25 μ m uzyskane pod mikroskopem polaryzacyjnym. Widoczne wzory dyfrakcyjne utworzone ze siatek dyfrakcyjnych pod wpływem pola elektrycznego (B) 0 i (C) 1,5 V/ μ m.

Rys. 92. (A) Obraz struktury dyfrakcyjnej (2D) uzyskany pod mikroskopem polaryzacyjnym. Widoczne wzory dyfrakcyjne utworzone z siatki dyfrakcyjnej pod wpływem pola elektrycznego (B) 0 i (C) 1,5 V/ μ m.

Rys. 93. Zależność intensywności pierwszego rzędu dyfrakcji od przyłożonego pola elektrycznego .

Rys. 94. (A) Obraz soczewki Fresnel'a uzyskany pod mikroskopem polaryzacyjnym. Obrazy skupiające soczewki Fresnel'a otrzymane z kamery CCD przy przyłożonym polu elektrycznym (B) 0 i (C) 2 V/ μ m.

Rys. 95. Rzeczywisty obraz wiru optycznego - „Vortex”.

9. Spis tabel

Tabela 1. Wartości Δn dla wiązek wzbudzających 488, 532 i 589 nm oraz (w nawiasach) czas po którym nastąpiło nasycenie Δn .

Tabela 2. Średnie masy molowe i rozrzut mas poliamidoimidów.

Tabela 3. Rozpuszczalność poliamidoimidów w wybranych rozpuszczalnikach organicznych.

Tabela 4. Średnie masy molowe i rozrzut mas poliestroimidów.

Tabela 5. Rozpuszczalność poliestroimidów w wybranych rozpuszczalnikach organicznych.

Tabela 6. Średnie masy molowe i rozrzut mas matryc poliimidowych.

Tabela 7. Rozpuszczalność matryc poliimidowych w wybranych rozpuszczalnikach organicznych.

Tabela 8. Wartości temperatur zeszklenia matryc polimerowych (T_{g1}), azobarwników (T_{g2}), azopolimerów (T_g) wyznaczone z drugiego biegu oraz temperatury topnienia azobarwników (T_t).

Tabela 9. Stabilność termiczna azopoliamidoimidów funkcjonalizowanych.

Tabela 10. Stabilność termiczna azopoliestroimidów funkcjonalizowanych.

Tabela 11. Stabilność termiczna matryc poliimidowych.

Tabela 12. Stabilność termiczna układów typu „gość-gospodarz”.

Tabela 13. Położenie $\lambda_{maks.}$ poliamidoimidów w roztworze NMP i w ciele stałym oraz molowe współczynniki absorpcji światła.

Tabela 14. Położenie $\lambda_{maks.}$ poliestroimidów w roztworze NMP i w ciele stałym oraz molowe współczynniki absorpcji światła.

Tabela 15. Położenie $\lambda_{maks.}$ układów supramolekularnych i domieszkowanych w ciele stałym i zastosowanych azobarwników w roztworze NMP.

Tabela 16. Wartości współczynników absorpcji światła o długości fali 405 nm dla warstw poliamidoimidowych.

Tabela 17. Wartości współczynników absorpcji światła o długości fali 405 nm dla warstw poliestroimidowych.

Tabela 18. Wartości współczynników absorpcji światła o długości fali 405 i 445 nm dla warstw polimerów typu „gość-gospodarz”.

Tabela 19. Warunki imidyzacji termicznej poliamidokwasów.

10. Dorobek naukowy

Sumaryczny Impact Factor = 26,266

Sumaryczne pkt MNiSW = 330

Indeks Hirsha = 4

Dorobek naukowy wchodzący w zakres rozprawy doktorskiej

Publikacje:

1. A. Kozanecka-Szmigiel, **J. Konieczkowska**, D. Szmigiel, K. Switkowski, M. Siwy, P. Kuszewski, E. Schab-Balcerzak, „*Photoinduced birefringence of novel azobenzene poly(esterimide)s; the effect of chromophore substituent and excitation conditions*”, Dyes Pigm. 114 (2015) 151. (IF: 4,055, pkt MNiSW: 40)
2. **J. Konieczkowska**, E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, K. Switkowski, A. Kozanecka-Szmigiel, „*Large and highly stable photoinduced birefringence in poly(amideimide)s with two azo chromophores per structural unit*” Opt. Mater. 39 (2015) 199. (IF: 2,183, pkt MNiSW: 30)
3. R. Węglowski, W. Piecek, A. Kozanecka-Szmigiel, **J. Konieczkowska**, E. Schab-Balcerzak, „*Poly(esterimide) bearing azobenzene units as photoaligning layer for liquid crystals structures*”, Opt. Mater. 49 (2015) 224. (IF: 2,183, pkt MNiSW: 30)
4. A. Kozanecka-Szmigiel, **J. Konieczkowska**, K. Switkowski, J. Antonowicz, B. Trzebicka, D. Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, „*Influence of supramolecular interactions on photoresponsive behavior of azobenzene poly(amide imide)s*”, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 318 (2016) 114. (IF: 2,477, pkt MNiSW: 25)
5. **J. Konieczkowska**, H. Janeczek, J. Małecki, B. Trzebicka, D. Szmigiel, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, „*Noncovalent azopoly(ester imide)s: experimental study on structure-property relations and theoretical approach for prediction of glass transition temperature and hydrogen bond formation*”, Polymer 113 (2017) 53. (IF: 3,586, pkt MNiSW: 40)

Publikacje pokonferencyjne:

1. **J. Konieczkowska**, M. Siwy, A. Sobolewska, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, „*Nowe azopolimery dla zastosowań w fotonice i optoelektronice*”, Krysztály Molekularne, ISBN: 978-83-937270-1-8.
2. A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, **J. Konieczkowska**, M. Siwy, K. Switkowski, D. Szmigiel, „*Zapis i relaksacja fotoindukowanej dwójłomności w nowych poliestroimidach azobenzenowych*”, Krysztály Molekularne, ISBN: 978-83-937270-1-8.
3. **J. Konieczkowska**, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, „*Nowe poliamidoimidy zawierające pochodne azobenzenu*”, Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem, ISBN: 978-83-7283-662-5.

4. **J. Konieczkowska**, A. Kozanecka-Szmigiel, R. Węglowski, W. Piecek, E. Schab-Balcerzak, PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference „*Physicochemical investigations of azopolyimides*”. ISBN: 978-83-7493-934-8.
5. **J. Konieczkowska**, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, Silesian Meetings on Polymer Materials, „*Thermal, optical and photoinduced properties of new azopolyimides and their supramolecular counterparts*”, ISBN: 978-83-926523-8-0.

Konferencje/seminaria naukowe:

a) Komunikaty

1. **J. Konieczkowska**, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, , 32 Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej PTChem, Dobieszków 22-26.04.2015, „*Nowe poliamidoimidy zawierające pochodne azobenzenu*”.
2. **J. Konieczkowska**, A. Kozanecka-Szmigiel, R. Węglowski, W. Piecek, E. Schab-Balcerzak, 4th Workshop on Organic Electronics and Nanophotonics (WOREN 2016), Aussois, Francja 20-25.03.2016. „*Azopolyimides with ester or amide linkages- potential candidates for applications in photonics*”.
3. **J. Konieczkowska**, A. Kozanecka-Szmigiel, R. Węglowski, W. Piecek, E. Schab-Balcerzak, PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference, Wrocław 18-20.04.2016. „*Physicochemical investigations of azopolyimides*”.
4. **J. Konieczkowska**, A. Kozanecka-Szmigiel, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak, XX Ogólnopolska konferencja „Kryształy Molekularne 2016” Kazimierz Dolny 12-16.09.2016. „*Azopoliestroimidy supramolekularne i domieszkowane. Wybrane właściwości fizykochemiczne oraz fotoindukowana dwójłomność*”.

b) Postery

1. **J. Konieczkowska**, M. Siwy, A. Sobolewska, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, XIX Konferencja Naukowa “Kryształy Molekularne”, Sromowce Niżne 08-12.09. 2014. „*Nowe azopolimery dla zastosowań w fotonice i optoelektronice*”.
2. **J. Konieczkowska**, M. Siwy, A. Kozanecka-Szmigiel, W. Piecek, E. Schab-Balcerzak, XXII Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów”, Kudowa Zdrój 21-23. 09. 2015. „*Nowe poliamioimidy zawierające pochodne azobenzenu dla potencjalnych zastosowań jako warstwy orientujące ciekłe kryształy*”.
3. R. Węglowski, A. Kozanecka-Szmigiel, W. Piecek, **J. Konieczkowska**, E. Schab-Balcerzak, XXI Conference on Liquid Crystals Chemistry, Physics and Applications, Krynica Zdrój 18-23. 09. 2016. „*Electro-optically tunable diffraction grating with photoaligned liquid crystals*”.

4. R. Węglowski, A. Kozanecka-Szmigiel, W. Piecek, **J. Konieczkowska**, E. Schab-Balcerzak, International School, Photonic integration: advanced materials, new technologies and applications, Erice, Włochy, 25.09-1.10. 2016. „*Photonic devices based on photoaligned LC cells*”.

Nagrody i wyróżnienia:

1. **I miejsce** w II edycji „Konkursu na najlepszą pracę dyplomową poszukującą innowacyjnych rozwiązań” organizowanego przez Biuro Karier Uniwersytetu Śląskiego pod honorowym patronatem JM Rektora prof. zw. dr hab. Wiesława Banysia. Styczeń 2014r.
2. **II miejsce** za komunikat pt. „*Nowe poliamidoimidy zawierające pochodne azobenzenu*” w konkursie na najlepiej zaprezentowany komunikat ustny XXXII Zjazdu Wiosennego Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego. Dobieszków, 22-26 kwiecień 2015r.
3. **Wyróżnienie** plakatu pt. „*Nowe poliamioimidy zawierające pochodne azobenzenu dla potencjalnych zastosowań jako warstwy orientujące ciekłe kryształy*” podczas XXII Ogólnopolskiej Konferencji Modyfikacja Polimerów. Kudowa Zdrój, 20-23 wrzesień 2015r.

Projekty naukowe:

1. Wykonawca projektu „*Innowacyjne materiały i nanomateriały z polskich źródeł Renu i metali szlachetnych dla katalizy, farmacji i organicznej elektroniki*”
Program ORGANOMET
Czas realizacji: 2014-2017



2. Wykonawca projektu „*Novel polymers for application in photonics*”.
Program POMOST /2013-7/6
Czas realizacji: 2013-2015



3. Kierownik projektu „*Nowe azopoliimidy i poliamidokwasy dla potencjalnych zastosowań jako warstwy do orientacji ciekłych kryształów*”
Program PRELUDIUM 2016/21/N/ST5/03037
Czas realizacji 2017-2020



Wyjazdy naukowe:

1. Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej, 8-13.02.2015r.
2. Wydział Fizyki Politechniki Warszawskiej, 27.09-02.10.2015r.

Stypendia naukowe:

1. Stypendium „Doktoris - *Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska*” współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego (2013/2014 i 2014/2015r.)

Członek organizacji:

1. Polskie Towarzystwo Chemiczne – od 2013r

Opiekun naukowy prac dyplomowych:

1. Joanna Handzlik – „Poliamidokwasy i poliimidy fotochromowe – kinetyka termicznej imidyzacji i wybrane właściwości fizykochemiczne”. (praca magisterska)
2. Paulina Bochenek – „Nowe poliestroimidy fotochromowe – synteza i wpływ budowy polimeru na wybrane właściwości fizykochemiczne”. (praca magisterska)
3. Monika Sakwa – „Nowe azopoliestroimidy supramolekularne”. (praca magisterska)
4. Sandra Bielawska – „Poliimidy i kopoliimidy zawierające pochodne azobenzenu”. (praca magisterska)
5. Justyna Stempa – „Wpływ wybranych elementów struktury azopolimeru na właściwości fizykochemiczne”. (praca magisterska)
6. Paweł Gnida – „Wybrane właściwości fizykochemiczne, kinetyka termicznej imidyzacji oraz fotoindukowana dwójłomność poliamidokwasów i poliimidów fotochromowych”. (praca inżynierska)
7. Joanna Handzlik – „Badanie wpływu warunków polikondensacji na masę molową nowego azopolimeru”. (praca inżynierska)
8. Paulina Bochenek – „Badanie wpływu warunków reakcji Mitsunobu na stopień podstawienia polimeru chromoforem”. (praca inżynierska)

Dorobek naukowy poza zakresem rozprawy doktorskiej

Publikacje:

1. E. Schab-Balcerzak, **J. Konieczkowska**, M. Siwy, A. Sobolewska, M. Wojtowicz, M. Wiacek „*Comparative studies of polyimides with covalently bonded azo-dyes with their supramolecular analoges: Thermo-optical and photoinduced properties*”, Opt. Mater. 36 (2014) 892. (IF: 2,183, pkt MNiSW: 30)
2. E. Schab-Balcerzak, B. Skorus, M. Siwy, H. Janeczek, A. Sobolewska, **J. Konieczkowska**, M. Wiacek, „*Characterization of poly(amic acid)s and resulting polyimides bearing azobenzene moieties including investigations of thermal imidization kinetics and photoinduced anisotropy*”, Polym. Inter. 64 (2015) 76. (IF: 2,414, pkt MNiSW: 30)
3. **J. Konieczkowska**, E. Schab-Balcerzak, „*Azopolimery supramolekularne powstałe w oparciu o wiązania wodorowe*”, Polimery 6-7 (2015) 425. (IF: 0.718, pkt MNiSW: 15)
4. E. Schab-Balcerzak, H. Flakus, A. Jarczyk-Jedryka, **J. Konieczkowska**, M. Siwy, K. Bijak, Anna Sobolewska, J. Stumpe, „*Photochromic supramolecular azopolyimides based on hydrogen bonds*”, Opt. Mater. 47 (2015) 501. (IF: 2,183, pkt MNiSW: 30)
5. **J. Konieczkowska**, M. Wojtowicz, A. Sobolewska, J. Noga, A. Jarczyk-Jedryka, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, „*Thermal, optical and photoinduced properties of a series of homo and co-polyimides with two kinds of covalently bonded azo-dyes and their supramolecular counterparts*”, Opt. Mater. 48 (2015) 139. (IF: 2,183, pkt MNiSW: 30)
6. **J. Konieczkowska**, H. Janeczek, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab-Balcerzak, „*Poly(amic acid)s and their poly(amide imide) counterparts containing azobenzene moieties: characterization, imidization kinetics and photochromic properties*”, Mat. Chem. Phys. 180 (2016) 203. (IF: 2.101, pkt MNiSW: 35)

Publikacje pokonferencyjne:

1. **J. Konieczkowska**, M. Siwy, A. Sobolewska, M. Wójtowicz, M. Wiacek, E. Schab-Balcerzak, „*Nowe polieteroimidy zawierające pochodne azopirydyny*”, Modyfikacja Polimerów, ISBN: 978-83-86520-19-0.
2. **J. Konieczkowska**, M. Siwy, A. Sobolewska, M. Wiacek, E. Schab-Balcerzak, „*Właściwości fizykochemiczne nowych polieteroimidów fotochromowych zawierających pochodną azopirydyny*”, II Konferencja Naukowa „Pomiędzy Naukami- zjazd chemików i fizyków” ISBN: 978-83-7593-206-5.
3. **J. Konieczkowska**, M. Szala, M. Wójtowicz, M. Siwy, A. Sobolewska, J. Nycz, E. Schab-Balcerzak, „*New azo-poly(etherimide)s for photonic and optoelectronic applications*” „Polymer Materials 60” ISBN: 978-83-926523-7-3.

4. **J. Konieczkowska**, M. Siwy, E. Schab-Balcerzak, *“Nowe poliimidy i poliamidokwasy zawierające pochodne azobenzenu”*. „Pomiędzy Naukami- zjazd chemików i fizyków”, ISBN: 978-83-62408-10-8.

Konferencje/seminaria naukowe:

a) Komunikaty

1. **J. Konieczkowska**, E. Schab-Balcerzak, Seminarium Naukowe w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, Zabrze 24. 09. 2013. *„Nowe azopolimery zawierające grupy imidowe”*.
2. **J. Konieczkowska**, E. Schab-Balcerzak, III Konferencja Naukowa „Pomiędzy Naukami- zjazd chemików i fizyków”, Chorzów 26. 09. 2014. *“Nowe poliimidy i poliamidokwasy zawierające pochodne azobenzenu”*.

b) Postery

1. **J. Konieczkowska**, M. Siwy, E. Schab-Balcerzak, Anna Sobolewska, 30 Wiosenny Zjazd Sekcji Studenckiej Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Przewięź 11-14. 04. 2013r. *„Poliimidy fotochromowe- wpływ sposobu przyłączenia chromoforu na wybrane właściwości fizykochemiczne”*.
2. **J. Konieczkowska**, M. Siwy, A. Sobolewska, M. Wiącek, E. Schab-Balcerzak, II Konferencja Naukowa „Pomiędzy Naukami- zjazd chemików i fizyków”, Chorzów 27. 09. 2013. *„Właściwości fizykochemiczne nowych polieteroimidów fotochromowych zawierających pochodną azopirydyny”*.
3. **J. Konieczkowska**, M. Szala, M. Wójtowicz, M. Siwy, A. Sobolewska, J. Nycz, E. Schab-Balcerzak, Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Polymer Materials 60”, Zabrze 30.06-01.07. 2014. *„New azo-poly(etherimide)s for photonic and optoelectronic applications”*.
4. **J. Konieczkowska**, M. Siwy, A. Sobolewska, E. Schab-Balcerzak, XIII Międzynarodowa Konferencja Naukowa „Electrical and Related Properties of Organic Solids”, Świeradów Zdrój 06-10.07. 2014. *„Characterization of poly(amic acid)s and polyimides bearing azobenzene moieties”*.
5. **J. Konieczkowska**, A. Sobolewska, E. Schab-Balcerzak, IV Konferencja Naukowa „Pomiędzy Naukami- zjazd chemików i fizyków”, Chorzów 18. 09. 2015. *„Azopoliimidy supramolekularne oparte na wiązaniach wodorowych”*.
6. **J. Konieczkowska**, A. Kozanecka-Szmigiel, E. Schab- Balcerzak, Silesian Meeting on Polymer Materials, Zabrze 27-28.06.2016. *„ Thermal, optical and photoinduced properties of new azopolymers and their supramolecular counterparts”*.